HANDBUCH

DER

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. der Med. u. Phil.; Grossh. Bad. Geh. Rath; ord. Prof. der Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; Ritter des Grossh. Bad. Zähringer Löwenordens; ordentl. Mitgl. der kön. Akad. d. Wiss. zu München, d. Gesellsch. f. Naturwissensch. u. Medicin zu Heidelberg; auswärt. Mitglied d. chem. Gesellschaft zu London; d. Gesellsch. f. Naturw. zu Marburg, der naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, der kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. d. Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. d. Naturf., d. Gioenischen Akad. d. Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chimie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heil-Kunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt u. d. Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. kön. Akad. der Medic. zu Brüssel, d. k. k. Ges. der Aerzte in Wien, d. Vereins Grossh. Bad. Medicinalbeamter f. Staatsarzneikunde, der Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico-chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. d. Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. physikal. Vereins in Frankfurt, der rhein. naturf. Gesellsch. in Mainz, d. Apothekervereins im Grossh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik u. d. pharm. Ges. in Petersburg.

SIEBENTER BAND.

Erste Abtheilung.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT 20, 22 UND 24 ATOMEN KOHLENSTOFF,

Herausgegeben

von

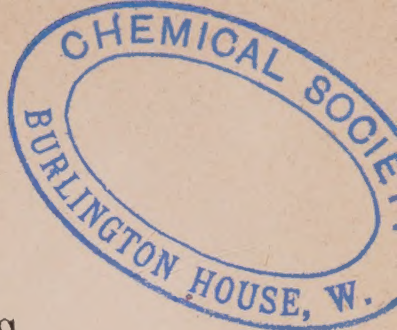
Dr. KARL KRAUT.

VIERTE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

HEIDELBERG.

UNIVERSITÄTS-BUCHHANDLUNG VON KARL WINTER.

1862.



Fortsetzung

des

HANDBUCHS

DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

LEOPOLD GMELIN,

Geheimen Rath und Professor in Heidelberg.

Vierter Band.

Erste Abtheilung.

Organische Verbindungen mit 20, 22 und 24 Atomen Kohlenstoff.

Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Nach Gmelin's hinterlassenen Manuscripten und in Verbindung mit den HH. DDr. Carius, Hallwachs, Ritter und Schwanert bearbeitet

von

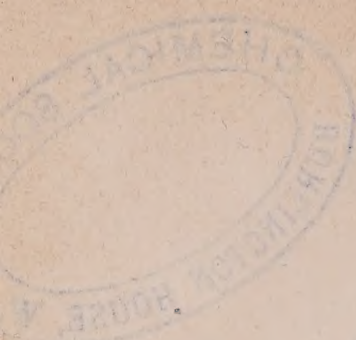
Dr. KARL KRAUT,

Lehrer der Chemie an der polytechnischen Schule in Hannover.

HEIDELBERG.

Universitäts-Buchhandlung von Karl Winter.

1862.




WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Inhalt des siebenten Bandes

(des vierten Bandes der organischen Chemie).

Erste Abtheilung.

Abkürzungen der Namen der Bearbeiter.

CA. = Carius.
HA. = Hallwachs.
RI. = Ritter.
SCHW. = Schwanert.
KR. = Kraut.

Verbindungen, 20 At. Kohlenstoff haltend.

Naphtalin-Reihe.

Naphtalin oder Nofte $C^{20}H^8$.

GARDEN. (1820.) *Thoms. Ann.* 15, 74; *J. Phys.* 90, 238; *Pogg.* 7, 104.
KIDD. *Phil. Trans.* 1821; *Schw.* 34, 426; *Pogg.* 7, 104.
URE. *Phil. Trans.* 1822, 473.
CHAMBERLAIN. *Phil. Ann.* 6, 135; *Pogg.* 7, 106.
FARADAY. *Phil. Trans.* 1826, 140; *Schw.* 47, 355 u. 459; Ausz. *Pogg.* 7, 104.
REICHENBACH. *Schw.* 61, 175. — *Schw.* 68, 233; *Pogg.* 28, 484.
SAUSSURE. *N. Gehl.* 4, 69.
FREMY. *Ann. Chim. Phys.* 59, 18.
A. CONNEL. *N. Edinb. Phil. J.* 1832, Nr. 26, 231; *Schw.* 61, 104.
BROOKE. *Repert.* 38, 265.
MANSFIELD. *Quart. J. chem. Soc.* 1, 248.
PELLETIER u. WALTER. *Ann. Chim. Phys.* 67, 274.
LIEBIG u. WÖHLER. *Pogg.* 24, 169; *Berzel. Jahresber.* 13, 358.
LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 49, 214; *Pogg.* 25, 376; Ausz. *Schw.* 65, 86; *Ann. Pharm.* 3, 9. — *Ann. Chim. Phys.* 52, 275; Ausz. *Ann. Pharm.* 8, 8; *Pogg.* 29, 77; *Schw.* 68, 316. — *Ann. Chim. Phys.* 59, 216; *Ann. Pharm.* 12, 187; *Pogg.* 31, 320. — *Ann. Chim. Phys.* 61, 113; Ausz. *Ann. Pharm.* 19, 38; *J. pr. Chem.* 8, 13. — *Ann. Chim. Phys.* 61, 125; Ausz. *J. pr. Chem.* 8, 201. — *Ann. Chim. Phys.* 66, 124. — *Ann. Chim Phys.* 74, 26; Ausz. *Ann. Pharm.* 35, 292. — *Rev. scient.* 6, 76; Ausz *Ann. Pharm.* 41, 114. — *Rev. scient.* 11, 361. — Ferner 12, 193. — Ferner 13, 66 u. 579. — Ferner 14, 313; *Compt. rend.* 14, 318. — *Rev. scient.* 14, 818; Ausz. *J. pr. Chem.* 27, 29. — *Compt. rend.* 29, 363. — *Rev. scient.* 15, 739. — Ferner 21, 36. — *Compt. chim.* 1850, 1; Ausz. *Pharm. Centr.* 1850, 310; *Ann. Pharm.* 76, 298; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 497.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 50, 182; *Ann. Pharm.* 5, 6; *Pogg.* 26, 517; *Schw.* 66, 89.
DUMAS u. STASS. *Ann. Chim. Phys.* 76, 40; *N. Ann. chim. Phys.* 1, 42.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 25, 19.
WOSKRESSENSKY. *Ann. Pharm.* 26, 66.
MITSCHERLICH. *Pogg.* 31, 631.
ERDMANN u. MARCHAND. *J. pr. Chem.* 23, 177.
BERZELIUS. *Pogg.* 44, 377; *Ann. Pharm.* 28, 9.
MARIGNAC. *Ann. Pharm.* 38, 18.
MAGNUS. *Pogg.* 90, 1; *Phil. Mag. J.* 6, 420; Ausz. *Berl. Acad. Ber.* 1853, 446; *Ann. Pharm* 88, 349; *J. pr. Chem.* 60, 86; *Pharm. Centr.* 1853, 597; *Instit.* 1853, 416; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1853, 525.
BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 295; Ausz. *Ann. Pharm.* 81, 108; *J. pr. Chem.* 55, 76; *Pharm Centr.* 1851, 861; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1851, 437, 504; *Compt. rend.* 33, 210. — *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 69; Ausz. *Compt. rend.* 43, 236; *Ann. Pharm.* 108, 188; *J. pr. Chem.* 70, 253; *Chem. Centr.* 1858, 535.

H. Kopp. *Ann. Pharm.* 95, 329; Ausz. *Pharm. Centr.* 1855, 771; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1855, 37.
Schwarz. *Dingler pol. Journ.* 147, 229; Ausz. *Chem. Centr.* 1858, 558.

Steinkohlentheercampher; *Naphtum* oder *Naphtalén*, Laurent; *Zweifünftel Kohlenwasserstoff*, *Dekaoctyl*, Berzelius; *Normal-Naphten*, Gerhardt; *Naphtylwasserstoff*, Kolbe.

Von Garden (1820) im Steinkohlentheeröl aufgefunden, von Reichenbach als durch Zersetzung der Destillationsproducte der Steinkohlen in der Hitze entstehend erkannt. Die Zusammensetzung ermittelte Faraday, von dem auch, sowie von Berzelius und Laurent, die vom Naphtalin sich ableitenden Verbindungen untersucht wurden.

Bildung. A. Sehr häufig bei der trocknen Destillation organischer Körper, besonders wenn die Zersetzung in sehr hoher Temperatur stattfand.

1. Aus *Vinegas.* Vinegas zerfällt bei Rothglühhitze in Sumpfgas und Theer von verschiedener Flüchtigkeit, welcher letztere im Mittel 93,3 Proc. Kohle und 6,5 Proc. Wasserstoff hält (also nahezu die Zusammensetzung des Naphtalins besitzt) und zuweilen, besonders beim Verdunsten des flüchtigeren Theiles desselben, Naphtalinkrystalle absetzt; $8(C^4H^4) = C^{20}H^8 + 6(C^2H^4)$. Dem Sumpfgas ist unverändertes Vinegas und Wasserstoff beigemengt, letzteres durch Zerfallen von Theer in Wasserstoff und Kohle entstanden, wie auch Vinegas bei Weifsglühhitze nur diese Producte, aber keinen Theer liefert. Magnus.

2. Aus *Weingeist*, *Aether*, *Steinöl* und *flüchtigen Oelen* beim Durchleiten ihres Dampfes durch ein glühendes Porzellanrohr. Saussure, Berthelot. Dabei bilden sich zugleich Rufskohle und brenzliches Oel. Reichenbach. Aufser Naphtalin bilden sich Fune, Carbolsäure und andere Producte, welche, wie auch das Naphtalin, zum Theil für sich verdichtet werden, zum Theil, in Salpetersäure aufgefangen, als Nitrofune, Nitronaphtalin etc. erhalten werden. Berthelot.

3. Aus *Essigsäure.* Leitet man Essigsäure in Dampfform durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes rothglühendes Porzellanrohr, so verdichten sich in der Vorlage neben viel unveränderter Essigsäure Naphtalin und ein braunes Oel, welches letztere mit Salpetersäure Pikrinsäure bildet. Berthelot.

4. Findet sich unter den Zersetzungsproducten des *Camphers*, wenn dessen Dampf über stark glühenden Kalk geleitet wird, und condensirt sich in der Vorlage in schönen, vollkommen reinen Krystallen. Fremy.

5. Unter den Producten der trocknen Destillation von *Steinkohlen* (vergl. V, 621) Garden, Laurent, von *fettem Oel*, bei der Bereitung von *Leuchtgas* aus diesem, A. Connel, von *Harzen*, wenn solche geschmolzen in glühende Cylinder getropft werden, Pelletier u. Walter, findet sich Naphtalin, je nach den bei der Zersetzung stattfindenden Umständen in wechselnder Menge. Nicht die Verkohlung der Steinkohle, sondern die Zersetzung der zuerst gebildeten Destillationsproducte, wenn dieselben flüssig oder als Dampf mit glühenden Gefäfswänden in Berührung kommen (Dampfverkohlung oder Verrufsung), erzeugt Naphtalin. Daher erhält man kein Naphtalin beim Destilliren von Steinkohlen in eisernen Blasen, bei denen nur der Boden erhitzt wird und deren Wandungen vor Einwirkung der Hitze geschützt sind, auch nicht bei wiederholtem Rectificiren, oder beim Erkälten der Destillationsproducte auf —20°, auch nicht bei Einwirkung des Chlorgases auf dieselben (wie Dumas angibt), Reichenbach.

Auch bei der Destillation von thierischen Resten oder von Holz, REICHENBACH, oder von Braunkohle, SCHWARZ, erzeugt sich kein Naphtalin, wenn sehr starke Hitze vermieden wird. — Im käuflichen Steinkohlentheer ist Naphtalin fertig gebildet, GARDEN u. A., nicht in jedem Theer, LAURENT (was nicht, wie LAURENT glaubte, in dem verschiedenen Alter, sondern in der verschiedenen Bereitung seinen Grund hat, REICHENBACH); Steinkohlentheer enthält bald bis zu $^1/_4$, bald nur sehr kleine Mengen (der Londoner Theer sehr viel) Naphtalin, MANSFIELD (*Quart. J. chem. Soc.* 1, 248). Durch Destillation von Steinkohlen in eisernen Retorten (nach den früher bei der Leuchtgasbereitung gebräuchlichen Methoden) dargestellter Theer hält wenig, in Charmotteretorten dargestellter reichliche Mengen Naphtalin und wenig flüchtiges Oel, entweder durch Zerlegung dieses oder des Leuchtgases selbst entstanden. SCHWARZ. — KIDD erhielt Naphtalin, als er Steinkohlentheer auf glühende eiserne Cylinder tropfte. — Naphtalin findet sich im Kienrufs, demselben den eigenthümlichen Geruch ertheilend, und lässt sich durch Destillation mit Wasser oder für sich daraus erhalten. Es findet sich in dem durch Verbrennung von Holztheer in der Rufshütte erhaltenen Rufs, REICHENBACH; wohl auch in dem aus undichten Ofenröhren ins Zimmer dringenden Dunst, BERZELIUS, indem durch die glühenden Ofenröhren Verrufsung herbeigeführt wird, REICHENBACH. — DUMAS glaubte das Naphtalin in der Steinkohle fertig gebildet, was REICHENBACH widerlegte.

B. Durch Synthese, aus unorganischen Materien. Da Vinegas und aus diesem Weingeist, und daraus Essigsäure auf unorganischem Wege gebildet werden können, so lassen sich die Bildungsweisen A, 1, 2 und 3 des Naphtalins als eine solche Synthese betrachten. BERTHELOT.

1. Leitet man ein vollständig reines und trockenes Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Hydrothion oder von diesen beiden und Kohlenoxydgas bei Dunkelrothgluth über poröses Kupfer oder Eisen, so werden als Producte wenig Naphtalin und brenzliches Oel, viel Wasserstoffgas, Sumpfgas und Vinegas erhalten, während kohlehaltiges Schwefelkupfer bleibt. BERTHELOT. Vielleicht ist diese Bildungsweise mit der aus Vinegas A, 1 zu vereinigen, insofern wohl zuerst Vinegas, und durch Zerlegung dieses Naphtalin gebildet wird. CARIUS. — 2. Halbchlorkohlenstoff (IV, 519) in Dampfform mit Wasserstoffgas gemengt, bildet, wenn dieses Gemenge durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes hellrothglühendes Glasrohr geleitet wird, reichliche Mengen von Naphtalin. BERTHELOT.

Darstellung. Naphtalin wird in verschieden grofsen Mengen als wenig verwendetes Nebenproduct bei der fabrikmäfsigen Destillation des Theers, besonders von Steinkohlen, aber auch von Holz, Braunkohlen und thierischen Resten erhalten (vergl. auch bei Fune, V, 621).

1. Man destillirt Theer (gleichviel, ob von Holz, Steinkohlen oder thierischen Resten herrührend) zuerst mit Wasserdampf, so lange noch Naphta (*light naphta*) von höchstens 0,91 spec. Gew. erhalten wird, darauf über Feuer, wobei Wasser und Naphtalinöl (*dead oil, heavy naphta*) übergehen, bis letzteres 0,99 spec. Gew. zeigt, rührt je 100 Gallons des zuletzt erhaltenen Destillats mit 15 Gallons Vitriolöl (von 1,83 spec. Gew.) innig zusammen, lässt absitzen und decanthirt die obere klare Flüssigkeit. Diese wird mit $^1/_{10}$ Maafs Aetzlauge von 1,35 spec. Gew. angerührt, nach gehöriger Neutralisation zum Absitzen hingestellt, von der untern Schicht abgegossen und für sich destillirt, bis das Destillat 0,94 spec. Gew. bekommt. Dieses erste Destillat in der Blase mit gebranntem Kalk (auf je 1 Gallon Oel 1 Pfd. Kalk) gemischt und bei gelinder Wärme destillirt, lässt zuerst

leichtes Oel bis zu 0,91 spec. Gew., dann bei gewechselter Vorlage den Rest übergehen, der, auf —4° erkältet, Naphtalin absetzt, durch Abfiltriren und Pressen zu reinigen. Setzt man die Destillation des rohen Naphtalinöls aus einem zweiten Gefäfse fort, so lange noch etwas übergeht, behandelt das Destillat mit Ammoniak, lässt absitzen und filtrirt, so erhält man das gereinigte schwere Naphtalinöl, das bei ähnlicher Behandlung mit Kalk auch noch Naphtalin gibt. G. Shand u. A. Mac Lean (*Chem. Gaz.* 1854, Nr. 270; *Dingler pol. Journ.* 133, 309).

Die schwarzen blättrigen Massen, welche sich am Boden in den Räumen ablagern, in denen Steinkohlentheer zur Befreiung von Wasser in offenen Pfannen erhitzt wird, bestehen nach Schwarz aus fast reinem Naphtalin. Steinkohlentheer, der schon der erwähnten Erhitzung unterworfen war, gibt bei der Destillation zwei Oele, das eine, bei 160° destillirt, enthält 0,46 Proc., das zweite von 160° bis 220° übergegangen, enthält 0,65 Proc. Naphtalin. — Roher (nicht vorher erhitzter) Theer gibt beim Destilliren anfangs neben stark ammoniakalischem Wasser leichtes Oel, dann geht nach Entfernung des Wassers zwischen 210° und 230° so viel Naphtalin über, dass das in gewechselter Vorlage aufgefangene Destillat bei Mittelwärme butterartig erstarrt. Schwarz. — Garden erhielt Naphtalin durch Destillation von Steinkohlentheer, wo es mit dem brenzlichen Oele überging und sich aus diesem absetzte. — Beim Destilliren von Steinkohlentheer geht anfangs wenig Naphtalin, dann fortwährend bis gegen die Mitte der Destillation mehr, dann wieder weniger und mit den letzten Antheilen des Destillates am meisten über, so dass dieses in der Vorlage ganz erstarrt (die letzten Portionen sind mit Schwefel gemengt). 100 Gallons gaben 5 Pfd. Naphtalin; bei Beschleunigung der Destillation erhält man mehr, bei Zusatz von Vitriolöl zum Theer wenig oder gar kein Naphtalin. Chamberlain.

2. Steinkohlentheer wird in kupfernem Kessel so lange gekocht, bis alles Wasser entfernt ist (welches sonst das Zersprengen der Gefäfse veranlassen würde), und darauf aus einer Glasretorte bis zur Hälfte abdestillirt; aus dem Destillate scheidet man das Naphtalin: a. durch Erkälten auf —10°, wo sich reichliche Mengen Naphtalin, vermengt mit wenig gelber schlüpfriger Materie, absetzen. Man sammelt auf feinem Leinen und presst aus. b. Sicherer leitet man durch das in einer tubulirten Retorte befindliche Destillat 4 Tage lang Chlorgas, wo es sich erhitzt, Salzsäuregas und übelriechende Dämpfe entwickelt (die sich in der auf 0° erkälteten Vorlage zur weinrothen Flüssigkeit verdichten), und sich endlich dunkel wie Theer färbt. Man wäscht mit Wasser, wodurch Salzsäure und übelriechende Materie entfernt werden, destillirt für sich und fängt das Destillat in 2 Portionen auf, die beide auf —10° erkältet viel Naphtalin absetzen. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 49, 214).

3. Man unterwirft käufliches Steinkohlentheeröl der gebrochenen Destillation; das dabei zwischen 170° und 190° Uebergehende scheidet sehr viel Naphtalin ab (20 Pfd. Oel geben 5 Pfd.), das man auf einem Filter sammelt, abtropfen lässt und destillirt. Laurent (*N. Ann. Chim. Phys.* 3, 296).

4. Man leitet Steinkohlen-Theer durch glühende eiserne Röhren und destillirt den durch Verdichtung der Dämpfe erhaltenen dünnen Theer, wo zuerst Wasser und Oel, dann Naphtalin übergeht. Kidd. — 5. Man erhitzt Steinkohlentheer (besonders solchen, der lange der Luft ausgesetzt war) mit Chlorkalk, Wasser und Vitriolöl, wo mit den Wasserdämpfen viel Naphtalin entweicht. Brooke.

Reinigung. Das käufliche oder das nach einer der beschriebenen Methoden dargestellte Naphtalin ist meistens durch wechselnde Mengen eines an der Luft braun werdenden brenzlichen Oeles verunreinigt (sowie auch durch gelbe schlüpfrige Materie, Laurent), von dem man es reinigt:

a. Durch *Sublimation.* 1. Man erhitzt gelinde in Retorten oder andern passenden Apparaten und fängt den Dampf in Holzkammern auf, wo er sich zu weifsen Flocken verdichtet, G. SHAND u. A. MAC LEAN. — 2. Man erhitzt gelinde etwa $^1/_2$ Pfd. rohes Naphtalin auf dem Sandbade in einer grofsen Porzellanschale, über die ein Bogen Fliesspapier geklebt ist, einige Stunden, entfernt nach dem Erkalten das die Schale erfüllende blendend weifse Naphtalin, bedeckt (um das Oel einzusaugen) den rückbleibenden Naphtalinkuchen mit Fliefspapier und erhitzt von Neuem, so oft noch Sublimat erhalten wird. Das zuletzt erhaltene ist gelb. Nur so gelingt es gut reines, und farbloses Naphtalin zu erhalten. OTTO. (*Ann. Pharm.* 93, 383).

b. Durch *Waschen mit kaltem Weingeist* und *Umkrystallisiren aus heifsem*, GARDEN, LAURENT. Zweckmäfsig bringt man das zerriebene Naphtalin auf 4 bis 5 übereinander aufgestellte Trichter (ohne Papier) und giefst den Weingeist auf den obersten; dann reichen auf 5 Pfd. Naphtalin $1^1/_4$ Pfd. Weingeist aus. LAURENT.

Eigenschaften. Glänzend weifse Schuppen, sanft anzufühlen. Krystallisirt in 6seitigen Tafeln, KIDD, CHAMBERLAIN, — häufiger in rhombischen Tafeln von 100° bis 105° KIDD. Ist durch Sublimation oder aus Weingeist nur schwer in regelmässigen Krystallen zu erhalten, die rhombische Tafeln von 122° und 78° (ungefähr) sind, die schärferen Winkel gewöhnlich abgestumpft, so dafs die Blättchen hexagonal erscheinen; läfst sich aus Aether durch sehr langsames freiwilliges Verdunsten in oft ziemlich grossen und vollkommen ausgebildeten Krystallen erhalten; diese sind Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, gewöhnlich Fig. 106, durch Vorherrschen der Flächen i tafelförmig: u′ : u′ = 82° : u′ : i = 111; u′ : t = 125°; i : t = 94° 30′. LAURENT. — Krystallisirt aus Terpentinöl in Säulen mit Pyramiden zugespitzt, CHAMBERLAIN. Bildet langsam sublimirt eine so aufserordentlich lockere leichte Masse, dafs zuweilen $^1/_4$ Gramm eine Literflasche füllt. Handwörterb. 5, 432. — Schwerer als Wasser, KIDD, spec. Gew. 1,048, URE, 1,153 bei 18° (war geschmolzen, aber noch etwas porös) REICHENBACH. Schmilzt bei 84°,5 GARDEN, bei 77° bis 82° KIDD, bei 75°,5 URE, zum Oel, das beim Erkalten zu einer aus biegsamen, sich durchkreuzenden Blättchen bestehenden Masse gesteht, KIDD, CHAMBERLAIN; schmilzt bei 79° DUMAS, bei 79°,2 H. KOPP (das von KOPP zu seinen Bestimmungen benutzte Naphtalin war vollkommen rein; das Thermometer zeigte in geschmolzenem, langsam erstarrendem constant 79°,2.)

Spec. Gew. des tropfbaren Naphtalins beim Schmelzpunct, das des Wassers bei 0° als Einheit = 0,9778 (Mittel); das wahre Volum bei 8° über dem Schmelzpuncte gibt die Formel: $V = 1 + 0{,}000747 . 8 + 0{,}0000018095 . 8^2$; Spec. Vol. = 149,2 beim Siedepuncte (berechnet nach KOPP = 154) H. KOPP. Siedet bei 210° KIDD, bei 212° DUMAS, bei 220° GERHARDT, siedet constant bei 216°,4 bis 216°,8 (Barometerstand $0,^m7476$) oder bei 218°,0 (Barometerstand $0,^m760$) H. KOPP (nach KOPP's Methode bestimmt und nach den von ihm vorgeschlagenen Correctionen berichtigt). Verdampft schon bei niederer Temperatur vollständig, GARDEN, langsamer als gemeiner Campher, sublimirt für sich erhitzt in glänzenden Blättchen, URE, ohne vorher zu schmelzen, LAURENT; in einen glühenden Tiegel geworfen, verflüchtigt es sich unzersetzt und verdichtet sich in der Luft zu schneeigen Flitterchen,

LAURENT. Destillirt mit Wasser, URE, CHAMBERLAIN; erhebt sich mit Wasser erhitzt in Oeltropfen auf dessen Oberfläche und verdampft dann unter ähnlichen Bewegungen wie gemeiner Campher, URE.

Riecht gewürzhaft, nach Narcissen, GARDEN u A., nach Kienruss, REICHENBACH. Schmeckt gewürzhaft und stechend, GARDEN. Neutral gegen Pflanzenfarben, KIDD. Dampfdichte 4,528, DUMAS, 4,621 (Mittel) WOSKRESSENSKY (*Ann. Pharm.* 26, 66), 4,46 NATANSON (*Ann. Pharm.* 93, 801). 1 Litre Dampf wiegt daher 5,882 Gramm DUMAS, 5,939 Gramm WOSKRESSENSKY.

		FARADAY. a.	FARADAY. b.	OPPERMANN.	LAURENT. Mittel.	DUMAS.	MITSCHERLICH.
20 C	120	93,75	93,75	93,484	94,39	94,00	94,2	94,39
8 H	8	6,25	6,25	6,516	5,61	6,10	6,5	6,21
$C^{20}H^8$	128	100,00	100,00	100,000	100,00	100,10	100,7	100,60

	WOSKRESSENSKY. Mittel.	MARCHAND.	ERDMANN. u. MARCHAND.	DUMAS u. STASS. Mittel.
C	94,41	93,65	93,58	93,83
H	6,07	6,35	6,27	6,30
	100,48	100,00	99,85	100,13

	Maass.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	8	0,5544
Naphtalindampf	2	8,8744
	1	4,4372

Die von FARADAY gefundene Zusammensetzung hat sich als richtig erwiesen. THOMSON hielt C^3H^2, URE C^2H^1 für wahrscheinlicher; ist nach WOSKRESSENSKY's Analysen $= C^3H^1$ (womit aber seine Bestimmung der Dampfdichte nicht übereinstimmt, GM.); dann ist Naphtalin isomer oder polymer mit Idrialin, und wahrscheinlich auch mit Paranaphtalin, Scheererit und Pyren. Im LIEBIG'schen Laboratorium angestellte Analysen gaben im Mittel 94,4 Proc. Kohle und 6,15 Proc. Wasserstoff, woraus nach Anbringung der Correction für den Wasserstoff C^8H^3 folgt, LIEBIG (1838, *Ann. Pharm.* 25, 19). — FARADAY nahm das Atomgewicht des Naphtalins zu $C^{20}H^8$ (was sich später als allein zulässig erwiesen hat), BERZELIUS zu $C^{10}H^4$ an; letztere Annahme wurde auch *einmal* von LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 61, 124) gemacht. — Lässt sich nach MARIGNAC als Verbindung zweier Kohlenwasserstoffe betrachten: $C^{20}H^8 = C^{16}H^4 + C^4H^4$, dafür spricht: a. die Bildung von Chlorverbindungen, die den aus ölbildendem Gase entstehenden sehr analog sind (wobei das Chlor dem Naphtalin nur die Hälfte des Wasserstoffs entzieht?); b. das Zerfallen in Verbindungen der beiden Kohlenwasserstoffe bei der Bildung der Nitrophtalsäure $C^{16}XH^5O^8$ und der Phtalsäure neben der Verbindung $C^2X^2Cl^2$ (IV, 286). — Ist nach KOLBE Naphtylwasserstoff $= C^{20}H^7,H$, vergl. *Ann. Pharm.* 76, 39.

Zersetzungen. (Liefert beim Sublimiren eine erst süfs und gewürzhaft, dann stechend schmeckende Flüssigkeit, aus der viel Blausäure erhalten werden kann, CHAMBERLAIN.) 1. An der Luft erhitzt, läfst sich der Dampf nur schwer entzünden, *brennt* aber dann mit dickem Rauch und sehr rasch, KIDD. 2. Naphtalindampf über glühendes *Barythydrat* geleitet gibt kohlensauren Baryt und Wasserstoff, PELOUZE u. MILLON. (*Ann. Pharm.* 33, 182.) 3. *Durch Chlor:* Bildet mit dem Naphtalin unter Erhitzung und Entwicklung von Salzsäuregas neue Verbindungen, LAURENT. (*Ann. Chim. Phys.* 49, 214), dabei schmilzt das Naphtalin, wird dann bei mehr Chlor wieder fest; die feste Masse enthielt 44,69 Proc. C, 3,12 Proc. H und 52,19 Proc. Cl, ist also $C^{10}Cl^4H^4$, DUMAS. Trocknes Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich heftig

ein, das Naphtalin schmilzt, sublimirt zum Theil bei raschem Chlorstrom als 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin, während Salzsäuregas entweicht, die Masse verdickt sich allmählig und wird erstarrtem Olivenöl ähnlich, die dabei gebildeten Producte sind Hydrochlor-Chlornaphtalin $C^{20}ClH^7,HCl$ und 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin $C^{20}Cl^2H^6,2HCl$ (Modification α und β); bei mehr Chlor und Erwärmen entstehen unter neuer Entwicklung von Salzsäuregas aus diesen neue Chlorüre, besonders 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin $C^{20}Cl^3H^5,2HCl$, Laurent. Das Chlor ersetzt den Wasserstoff des Naphtalins Atom für Atom, das entstehende Hydrochlor bleibt aber mit dem neuen Radical in Verbindung (vergl. auch IV, 17 und 19); diesen Verbindungen kann das Chlor, welches sie aufserhalb des Radicals enthalten, durch Destillation oder Behandlung mit Kali in der Form von Hydrochlor entzogen werden, während die hierbei abgeschiedenen chlorhaltigen Radicale nicht mehr durch Destilliren oder Behandeln mit Kali zerlegbar sind, Laurent. Werden diese Radicale wieder mit Chlor behandelt, so entstehen Hydrochlorverbindungen neuer chlorreicherer Radicale, welche letztern wieder durch Destillation oder Behandlung mit Kali abgeschieden werden, und durch Chlor endlich in Perchlornaphtalin verwandelt werden, Laurent. Die Zahl der von Laurent erhaltenen Chlorverbindungen wird dadurch noch sehr vergröfsert, dafs fast alle bei verschiedener Bildungsweise von verschiedenen physikalischen Eigenschaften (wohl sehr häufig nur durch Verunreinigungen hervorgebracht, Carius) erhalten werden. (Aufser solchen nur ganze Atome Cl und H auf 20 At. C haltenden Radicalen und deren Hydrochlorverbindungen, sind von Laurent noch andere gebrochene Anzahl von Atomen Cl und H haltende und ebenso Br und H oder gleichzeitig ClBr und H haltende beschrieben worden; diese sind wohl sämmtlich Gemenge zweier oder mehrerer Verbindungen, Carius.) Mehrere Radicale und ebenso Hydrochlorverbindungen zeigen unter einander grofse Aehnlichkeit, so zeigen Isomorphismus 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin und 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin (letzteres aus Weingeist krystallisirt). Laurent. Laurent unterscheidet die isomeren Verbindungen von gleicher Zusammensetzung durch die Buchstaben A, B etc., so zwar, dafs Verbindungen verschiedener Zusammensetzung bei Uebereinstimmung gewisser Eigenschaften, z.B. der Krystallform, durch dieselben Buchstaben bezeichnet werden. So sind alle mit A bezeichneten Radicale weich wie Wachs und krystallisiren in regelmässigen 6seitigen Säulen von 120°, Laurent. (*Rev. scient.* 14, 74.) —

4. *Durch Brom.* Bildet unter heftiger Einwirkung, Erwärmung und Entweichen von Hydrobrom öliges Bromnaphtalin. (Das Brom ersetzt daher den Wasserstoff, während unter Entweichen von Hydrobrom das freie Radical entsteht.) Laurent. Durch weitere Einwirkung von Brom entstehen aus dem Bromnaphtalin Hydrobrom und Bi- oder Tri-Bromnaphtalin, aus letzterem weiter die Hydrobromverbindungen $C^{20}Br^4H^4,2HBr$ und $C^{20}Br^4H^4,HBr$, aus denen durch Kali oder Destillation das Radical $C^{20}Br^4H^4$ abgeschieden wird, als Endproduct der Einwirkung von Brom entsteht 2fach-Hydrobrom-Fünffachbromnaphtalin $C^{20}Br^5H^3,2HBr$, Laurent. Die Bromverbindungen zeigen unter einander und mit den Chlorverbindungen häufig grofse Aehnlichkeit, z. B. Isomorphismus, und kommen ebenfalls in verschiedenen isomeren Modificationen vor, Laurent. — Die noch Wasserstoff haltenden Chlorverbindungen werden durch Brom in Chlor und Brom haltende Radicale oder deren Hydrochlor- und Hydrobrom-Verbindungen verwandelt; anderseits entstehen durch Chlor

aus den Bromverbindungen die Hydrochlorverbindungen von Brom (oder Brom und Chlor) haltenden Radicalen; die letztern, sowie die aus ihnen abgeschiedenen Radicale sind mit den durch Brom aus Chlorverbindungen enthaltenen nicht identisch, sondern isomer, und zeigen dann meist auch Isomorphismus, LAURENT. — 5. Schmilzt mit *Iod* bei gelindem Erwärmen zur braunen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zur reifsbleiartigen Masse erstarrt, sich leicht in Weingeist löst und daraus durch Wasser gefällt wird, URE. *Iod* ist ohne Einwirkung auf Naphtalin; beim Erwärmen schmelzen beide zusammen, trennen sich aber wieder beim Erkalten, LAURENT. Ebenso sind ohne Einwirkung Phosphor, Schwefel und Chlorkohlenstoff. LAURENT. — 6. *Salzsäure* ist ohne Einwirkung, REICHENBACH, sie löst das Naphtalin auf und färbt sich damit dunkel, LÖWIG (*Chemie der org. Verb. II, Abth.* 2, 865). — 7. *Chlorschwefel* (welcher?) bildet beim Erwärmen unter Abscheidung von weichem Schwefel und Entweichen von Salzsäuregas Bichlornaphtalin. LAURENT. — 8. *Cyan* ist ohne Einwirkung. Leitet man in ein gepulvertes und mit wässrigem Weingeist angeriebenes Gemenge von Naphtalin und Cyanquecksilber Chlorgas, so entwickelt sich Geruch nach Chlorcyan, es entsteht Einfach-Chlorquecksilber, und das Naphtalin macht einem gelben Oele Platz, das zum Theil gelöst ist und durch Wasser ausgeschieden wird, LAURENT. — 9. Wird durch *2fach-chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* (oder Salzsäure) bei Gegenwart von viel Wasser schwach, von wenig Wasser heftig angegriffen und theilweise in Naphtessäure ($C^{20}H^6O^8$) verwandelt. LAURENT. (*Rev. scient.* 14, 560.) — Nach einer anderen Angabe LAURENTS (*Compt. rend.* 21, 36) entsteht so schön rosenrothe Substanz = Carminaphtone $C^{18}H^4O^8$, löslich in Alkalien und fällbar durch Säuren.

10. Starke *Salpetersäure* wirkt in der Kälte nicht ein, LAURENT, bildet nach 5 bis 6 Tagen ohne Entwicklung von rothen Dämpfen Nitronaphtalin, PIRIA. (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 217.) Bei gelindem Erwärmen bildet sich ein braunes Oel, welches sich dann löst; die Flüssigkeit setzt beim Erkalten gelbe Krystalle ab, GARDEN, die leicht schmelzbar und entzündlich sind, KIDD. Entwickelt beim Kochen mit Salpetersäure rothe Dämpfe und bildet auf der Flüssigkeit als Oel schwimmendes Gemenge von Nitronaphtalin und einem Oel, im Naphtalin ist daher unter Wasserbildung 1 At. H durch 1 At. O ersetzt, und hiermit der Rest der Salpetersäure verbunden: $C^{20}H^8 + NO^5 = (C^{20}H^7O + NO^3) + HO$, LAURENT; bei weiterem Kochen mit Salpetersäure entsteht Binitronaphtalin $C^{20}X^2H^6$ (und Nitronaphtaleise: $C^{20}X^{2,5}H^{5,5}$ LAURENT), bei mehrtägigem Kochen Trinitronaphtalin $C^{20}X^3H^5$, Nitronaphtale, Phtalsäure und Oxalsäure, LAURENT, und Nitrophtalsäure, MARIGNAC, LAURENT.

11. *Salpetrige Säure* bildet in der Kälte unter heftiger Einwirkung Nitronaphtalin und ein Oel, LAURENT. — 12. *Königswasser* wirkt in der Kälte langsam ein; dabei bildet sich ein Oel, das beim Destilliren Kohle läfst und als Destillat Nitronaphtalin und ein Oel gibt, LAURENT.

13. *Vitriolöl* löst in der Kälte Naphtalin sehr langsam zur braunen Flüssigkeit, REICHENBACH, bei gelindem Erwärmen bildet es Naphtalinschwefelsäure und eine andere Säure, die von dieser dadurch verschieden ist, dafs ihre Salze nicht mit Flamme verbrennen. FARADAY.

Vitriolöl löst Naphtalin bei gelindem Erwärmen ohne Entwicklung von schwefliger Säure zur bräunlichrothen Flüssigkeit, die bei vollständiger Sättigung mit Naphtalin nach dem Erkalten klar und schleimig ist. Wasser scheidet daraus unverändertes Naphtalin, gemengt mit Sulfonaphtalin und wenig Sulfonaphtalid ab, die Lösung enthält Naphtalinschwefelsäure $C^{20}H^8,2SO^3$ und Naphtalindisulfosäure $C^{20}H^8,4SO^3$, und ist roth gefärbt, BERZELIUS.

Mit *wasserfreier Schwefelsäure* schmilzt Naphtalin zur dunkelrothen, dann schwarzgrünen Masse, die hauptsächlich Naphtalinschwefelsäure enthält, LIEBIG u. WÖHLER, dabei entweicht stets schweflige Säure, auch wenn man Naphtalin neben wasserfreie Schwefelsäure unter eine Glocke stellt; die Producte sind dieselben wie bei Vitriolöl, nur entstehen der Farbstoff, Naphtalindisulfosäure und Sulfonaphtalid in gröfserer Menge und aufserdem noch Glutinunterschwefelsäure, BERZELIUS.

Naphtalin verflüchtigt sich beim Erwärmen mit *wasserfreier Phosphorsäure* unverändert, LAURENT, wird nicht angegriffen durch concentrirte *Essigsäure* oder *Oxalsäure*, auch nicht durch *Kalilauge*, selbst beim Kochen, REICHENBACH; nicht durch schmelzendes *Kalium* LAURENT.

14. Naphtalin mit gleichen Theilen Fett wochenlang der Luft ausgesetzt, absorbirt Sauerstoff, der mit einem Theil des Sauerstoffs aus dem Fett an das Naphtalin tritt, und Naphtoleïnsäure und einen Kohlenwasserstoff bildet; zugleich entweicht wenig Kohlensäure und das Gemenge färbt sich schwarz. Naphtoleïnsäure wird dem Gemenge durch Aether entzogen, ist halbflüssig, bei 20° flüssig, gelblich, durchsichtig, riecht dem rohen Naphtalin ähnlich; enthält 65,65 Proc. Kohle, 14,22 Proc. Wasserstoff und 20,13 Proc. Sauerstoff, giebt mit Alkalien Seifen, mit Baryt, Strontian, Kalk, Blei-, Kupfer- und Silberoxyd unkrystallisirbare Salze; zersetzt sich bei 75° theilweise und gibt stechend riechende Dämpfe, ROSSIGNON. Ist ranziges Fett, GM. — Der Kohlenwasserstoff bleibt beim Ausziehen des Gemenges mit Aether zurück, wird durch Waschen mit Aether, Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt. Bildet dicke, seidenglänzende Blättchen, sanft anzufühlen, zwischen den Fingern erweichend, seine Consistenz ist veränderlich nach der Natur des Fettes; enthält C und H im Verhältnifs zu $2:2\frac{1}{2}$ (ist nicht analysirt!). ROSSIGNON (*Compt. rend.* 14, 61). Ist unreines Naphtalin, GM.

Verbindungen. 1. Löst sich nicht in kaltem *Wasser* oder wässrigem Weingeist, GARDEN, wenig in kochendem Wasser; die Lösung läfst beim Erkalten das meiste Naphtalin fallen, bleibt aber trübe und geht so durchs Filter, KIDD. — 2. Löst sich sehr schnell in *Schwefelkohlenstoff*, REICHENBACH. — 3. Löst sich in *Weingeist*, besonders in heifsem, daraus durch Wasser fällbar; GARDEN, REICHENBACH; die Lösung in 4 Th. heissem Weingeist gibt beim Erkalten eine feste Krystallmasse, die in 11 Th. schöne Krystalle, KIDD. — 4. Löst sich leichter in *Aether* KIDD, URE, und sehr rasch, REICHENBACH. — 5. Löst sich in wäfsriger *Oxalsäure* und *Essigsäure* mit hellrother Farbe; die warm gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse, GARDEN, KIDD. 6. Löst sich in *flüchtigem und fettem Oel*, GARDEN, in *Terpentinöl* unter Erkältung von 4°2, und die heifse Lösung liefert beim Erkalten schöne Krystalle, CHAMBERLAIN, in *Eupion* langsam, in *Kreosot* allmählig, in *Picamar* langsam und auch in *kaltem Olivenöl*, REICHENBACH.

Nicht löslich in wäfsrigen *Alkalien*, GARDEN, absorbirt auch kein *Ammoniakgas*, KIDD.

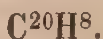
7. *Mit Pikrinsäure.* — 1. Man löst ein Gemenge von Naphtalin und Pikrinsäure in warmem Weingeist (oder in Fune), wäscht die

sich beim Erkalten ausscheidenden goldgelben Nadeln mit wenig Weingeist, presst gelinde zwischen Fliefspapier und trocknet an der Luft. — 2. Scheidet sich in viel kleinern Krystallen, als solche nach 1 erhalten werden, aus beim Vermischen der kaltgesättigten Lösungen von Pikrinsäure und Naphtalin in Weingeist. — Goldgelbe Krystalle, die bei 149° zum klaren orangegelben Oel schmelzen, und dabei wenig Naphtalin entwickeln. Wird durch kaltes Wasser oberflächlich unter Entziehung von Pikrinsäure zerlegt, reichlicher durch kochendes, wobei ein Theil Naphtalin verdampft, aus der filtrirten Lösung jedoch noch mikroskopische Nadeln der Verbindung erhalten werden. Gibt an verdünntes warmes wäfsriges Ammoniak alle Pikrinsäure ab. — Löst sich in Weingeist, Aether und Fune und scheidet sich beim Verdunsten unverändert aus. FRITZSCHE. (*Petersb. Acad. Bull.* 16, 120; *J. pr. Chem.* 72, 282.)

				FRITSCHE.
1 At. Naphtalin	$C^{20}H^8$	128	35,84	— —
1 At. Pikrinsäure	$C^{12}X^3H^3O^2$	229	64,16	64,40
	$C^{20}H^8+C^{12}X^3H^3O^2$	357	100	

Anhang zum Naphtalin.

A. Metanaphtalin.



$C^{20}H^8$.

PELLETIER u. WALTER. (1837). *Ann. Chim. Phys.* 67, 269; *Pogg.* 44, 81.
DUMAS. *Compt. rend.* 6, 460; *Pogg.* 44, 110; *J. pr. Chem.* 14, 214.

Retiserin. PELLETIER u. WALTER.

Bildung. Findet sich als Begleiter des Naphtalins im Theer von der Darstellung des Leuchtgases durch Eintropfen von geschmolzenem Fichtenharz in rothglühende eiserne Cylinder, wahrscheinlich aber auch in vielen andern brenzlichen Producten, PELLETIER u. WALTER.

Darstellung. Man destillirt Harz-Theer, fängt die gegen Ende übergehende butterartige Masse für sich auf, entfernt möglichst alles Flüssige durch Pressen zwischen Fliefspapier und löst den Rückstand in absolutem Weingeist auf. Die Lösung, bei wenig über 40° mit Thierkohle behandelt, filtrirt und erkältet, liefert Krystalle von Metanaphtalin, durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen. PELLETIER u. WALTER.

Eigenschaften. Weifse perlglänzende Krystallblättchen, fettig anzufühlen, von schwachem Wachsgeruch und ohne Geschmack. Schmilzt bei 67° C.; destillirt bei 325° als Oel über, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. Ist luft- und lichtbeständig. PELLETIER u. WALTER.

			PELLETIER u. WALTER.	DUMAS.
			Mittel.	Mittel.
20 C	120	93,75	93,72	93,4
8 H	8	6,25	6,72	7,0
$C^{20}H^8$	128	100,00	100,44	100,4

Ist nach DUMAS vielleicht $C^{32}H^{14}$, welche Formel 93,2 Proc. Kohle und 6,8 Proc. Wasserstoff verlangt.

Zersetzungen. 1. Wird durch wässriges *Chlor* nicht verändert, leitet man aber Chlorgas in geschmolzenes Metanaphtalin, so wird es unter Entweichen von Salzsäuregas in ein grünes Harz verwandelt, das nicht krystallisirbar, und noch weniger in absolutem Weingeist löslich ist, als Metanaphtalin. PELLETIER u. WALTER. — 2. Kalte *Salpetersäure* wirkt wenig auf Metanaphtalin; erhitzte verwandelt es in ockergelbes Harz, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne sich zu verflüchtigen. (Unterschied vom Naphtalin.) PELLETIER u. WALTER. 3. *Vitriolöl* wirkt in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen nicht ein; kocht man aber Metanaphtalin mit viel überschüssigem Vitriolöl, so wird es verkohlt. Es scheint dabei keine Metanaphtalinschwefelsäure zu entstehen. PELLETIER u. WALTER.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst *Schwefel* in der Wärme, PELLETIER u. WALTER. — Wird nicht verändert durch *Kalium* oder andere Metalle, verbindet sich auch nicht mit den *Alkalien*. — Löst sich wenig in kaltem, sehr reichlich in heifsem *Weingeist*, daraus beim Erkalten krystallisirend; noch leichter in *Aether* (Paranaphtalin löst sich nicht in Aether), am leichtesten in *Steinöl, Terpenthinöl* und andern *Kohlenwasserstoffen*. PELLETIER u. WALTER.

B. Dem Naphtalin isomere Körper, bei trockner Destillation der benzoesauren Salze entstehend.

LAURENT u. CHANCEL. *Compt. chim.* 1849, 117; *J. pr. Chem.* 46, 510; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1849, 326.
CHANCEL. *Compt. chim.* 1849, 87; *Compt. rend.* 28, 83; *Instit.* 1849, 19; *Ann. Pharm.* 72, 279; *Pharm. Centr.* 1849, 216; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1849, 326. — Ferner: *Compt. chim.* 1851, 85; *Ann. Pharm.* 80, 285; *J. pr. Chem.* 53, 252; *Liebig u Kopp's Jahresber.* 1851, 432.
LIST u. LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 90, 209.

a. Kohlenwasserstoff $C^{20}H^8$, bei 92° schmelzend.

Bildung Bei Darstellung des Benzons (nach VI, 67) durch trockne Destillation von benzoesaurem Kalk neben b; beim Rectificiren der rohen Flüssigkeit erhält man a und b in dem bis 315° vor dem Benzon übergehenden Antheil. — a und b sind ohne Zweifel Producte secundärer Zersetzung des Benzons: $2C^{26}H^{10}O^2 = C^2O^4 + C^{20}H^8 + C^{30}H^{12}$. CHANCEL.

Darstellung. Man löst die verschiedenen Producte der trocknen Destillation des benzoesauren Kalks in Vitriolöl, wo sich der Kohlenwasserstoff a fast augenblicklich auf die Oberfläche begibt; man hebt ihn ab, wäscht mit Wasser, presst wiederholt zwischen Fliefspapier und krystallisirt 1- bis 2mal aus siedendem Weingeist um. CHANCEL.

Eigenschaften. Krystallisirt leicht in schönen Nadeln; schmilzt bei 92° und verflüchtigt sich erst bei sehr hoher Temperatur. CHANCEL.

			CHANCEL. Mittel.
20 C	120	93,75	93,46
8 H	8	6,25	6,49
$C^{20}H^8$	128	100,00	99,95

CHANCEL schliefst aus dem hohen Siedepuncte von a (und b), dass das Atomgewicht von a (und ebenso von b) ein sehr hohes sei; vielleicht $C^{20}H^{8}$ oder $C^{30}H^{12}$.

Löst sich leichter in *Weingeist* und *Aether* als b. CHANCEL.

b. Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{8}$, bei 65° schmelzend.

Bildung. 1. (Vgl. VII, 11). — 2. Beim Ueberleiten vom Dampf des benzoesauren Ammoniaks über glühenden Baryt, neben viel Benzonitril, $C^{14}NH^{5}$ (VI, 126), LAURENT u. CHANCEL. — 3. Durch trockne Destillation von benzoesaurem Kali. CHANCEL. — 4. Bei der trocknen Destillation von benzoesaurem Kupferoxyd nach VI, 33 werden die dort erwähnten Producte und ein bei 260° siedendes Oel erhalten, welches beim Erhitzen mit Vitriolöl in Carbolschwefelsäure und in Krystalle zerfällt, welche sich beim Erkalten der schwefelsauren Lösung und vollständiger auf Wasserzusatz ausscheiden. Diese scheinen mit CHANCEL's Kohlenwasserstoff b identisch zu sein. LIST u. LIMPRICHT.

Darstellung. 1. Am besten: durch trockne Destillation von mit Kali-Kalk gemengtem benzoesaurem Kali wird eine Lösung von b in Fune erhalten. Man entfernt dieses durch Abdestilliren im Wasserbade und reinigt den Rückstand durch Krystallisiren aus Weingeist CHANCEL. — 2. Man leitet die Dämpfe von benzoesaurem Ammoniak über im Rohre glühenden Baryt und reinigt die neben Benzonitril in geringer Menge erhaltenen Krystalle durch Sublimiren und Krystallisiren aus Weingeist. LAURENT u. CHANCEL.

Eigenschaften. Farblose (perlglänzende, irisirende, LIST u. LIMPRICHT) Blätter, krystallisirt schwierig, schmilzt bei 65° (69°, LIST u. LIMPRICHT) und verdampft erst bei sehr hoher Temperatur unzersetzt, LAURENT u. CHANCEL. Riecht schwach und angenehm nach Rosen.

			CHANCEL. Mittel.	LAURENT u. CHANCEL.	LIST u. LIMPRICHT.
20 C	120	93,75	93,54	93,9	93,41
8 H	8	6,25	6,47	6,4	6,66
$C^{20}H^{8}$	128	100,00	100,01	100,3	100,07

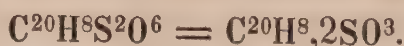
Ist nach GERHARDT (*Traité* 3, 984) vielleicht $C^{24}H^{10}$ = Phenyl (Rechnung 93,5 C, 6,5 H.)

Liefert mit *Brom* eine krystallisirbare Substanz (Unterschied vom Naphtalin). CHANCEL.

Löst sich weit weniger in *Weingeist* und *Aether* als a. CHANCEL.

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns $C^{20}H^{8}$.

Naphtalinschwefelsäure.



$$C^{20}H^{8}S^{2}O^{6} = C^{20}H^{8},2SO^{3}.$$

FARADAY. *Phil. Trans.* 1826, 140; *Schw.* 47, 355 u. 459; Ausz. *Pogg.* 7, 104.
BERZELIUS. *Pogg.* 44, 377; *Ann. Pharm.* 28, 9; Ausz. *Berz. Jahresber.* 18, 468.
REGNAULT. *Ann. Chim. phys.* 65, 87; *J. pr. Chem.* 12, 99.
LIEBIG u. WÖHLER. *Pogg.* 24, 169.

Gregory. *Ann. Pharm.* 22, 272.
Wöhler. *Ann. Pharm.* 37, 197.
Laurent. *Compt. rend.* 21, 33; *Compt. chim.* 1849, 390; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 297.

Sulfonaphtalinsäure (Sulfonaphtalic-acid), Faraday; *Naphtalin-Unterschwefelsäure*, Berzelius; *Sulfonaphtansäure*, Laurent; *Naphtyldithionsäure*, Kolbe. — Von Faraday zuerst dargestellt und untersucht.

Bildung. Entsteht beim Zusammenschmelzen von Naphtalin mit Vitriolöl, Faraday, oder mit wasserfreier Schwefelsäure, Liebig u. Wöhler, oder mit nordhäuser Vitriolöl, in allen Fällen neben Naphtalindisulfosäure, Sulfonaphtalin, Sulfonaphtalid und rothem Farbstoff. Berzelius. Von letztern 4 Producten entsteht mehr, wenn nordhäuser Vitriolöl oder wasserfreie Schwefelsäure angewandt wurde (wobei sich auch Glutinunterschwefelsäure bildet und stets schweflige Säure entweicht), und um so mehr, je heftiger die Einwirkung verlief. Berzelius. Bei Anwendung von Vitriolöl entsteht noch eine besondere Säure, mit Baryt Faraday's *glimmendes Barytsalz* bildend. Faraday. Diese erhielt Regnault nicht, Berzelius in kleiner Menge. — Bei Anwendung von überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure bleibt kein unverändertes Naphtalin übrig. Liebig u. Wöhler. Bei Anwendung von Vitriolöl lässt sich auch durch mehrstündiges Erwärmen und überschüssiges Naphtalin nicht alle Schwefelsäure binden, Faraday, sondern aus 14 At. gekochtem Vitriolöl, das man 12 Stunden bei 100° mit überschüssigem Naphtalin digerirt, entstehen höchstens 5 At. Naphtalinschwefelsäure und aufserdem 4 At. $3^1/_2$fach gewässerte Schwefelsäure, welche letztere keine Naphtalinschwefelsäure mehr bildet. 2fach und selbst 3fach gewässerte Schwefelsäure bildet noch etwas Naphtalinschwefelsäure. Regnault.

Darstellung. A. *Der freien Säure.* 1. Man lässt die durch Sättigen von höchst concentrirtem Vitriolöl mit Naphtalin bei 90° erhaltene dicke Flüssigkeit (die bei Luftabschluss nicht erstarrt) an der Luft Feuchtigkeit anziehen, wodurch sie nach einigen Tagen zur schmutzigvioletten, festen Masse erstarrt; dasselbe findet statt bei directem Vermischen der dicken Flüssigkeit mit wenig Wasser. Die erstarrte Masse, durch Ausbreiten auf einem Ziegelstein, dann durch Auspressen zwischen 2 andern Ziegelsteinen möglichst von anhängender Schwefelsäure befreit, gibt fast weifse talkähnliche Schuppen, ein Gemenge von Naphtalinschwefelsäure, Naphtalindisulfosäure und wenig freier Schwefelsäure. Wöhler. — 2. Wird rein nach vorgängiger Darstellung des Barytsalzes oder Bleisalzes erhalten, entweder durch Zerlegung des Bleisalzes mit Hydrothion, Regnault, oder durch Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure, Faraday, Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und Fällung des Bleis aus der Lösung durch Hydrothion; die filtrirte Lösung gibt beim Eindampfen im Vacuum über Vitriolöl eine syrupdicke Flüssigkeit, die nach einigen Tagen krystallisch erstarrt. Berzelius.

B. *Des Barytsalzes.* — a. *Mit Vitriolöl.* — 1. Man schmelzt 700 Th. Naphtalin mit 520 Th. Vitriolöl unter Schütteln zusammen, trennt nach dem Erstarren den Krystallkuchen von der darunter befindlichen Flüssigkeit und schmelzt ihn mit noch 300 Th. Naphtalin. Man erhält eine beim Erkalten in zwei Schichten gestehende undurchsichtige Flüssigkeit; die untere Schicht wird in der Wärme mit $^1/_5$ Wasser geschüttelt, wodurch das meiste überschüssige Naphtalin (der

Rest bei stärkerem Verdünnen) sich abscheidet, mit mehr Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, wobei die schwache Färbung der Flüssigkeit völlig verschwindet. Man filtrirt und wäscht auf dem Filter (auf dem neben kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt noch FARADAY's glimmendes Barytsalz bleibt, welches durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann). Die filtrirte Lösung gibt beim Abdampfen naphtalinschwefelsauren Baryt, FARADAY.

2. Man digerirt Naphtalin mit 2 Th. Vitriolöl mehrere Stunden bei 70° bis 80°, verdünnt die entstandene dunkelrothe Lösung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt heifs und lässt durch Erkalten krystallisiren. Die Mutterlauge gibt abgedampft noch mehr Krystalle, ebenso liefern die Rückstände auf den Filtern beim Auskochen mit Wasser noch etwas von demselben Salze. Das Barytsalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. REGNAULT.

3. *Beste Methode.* Man setzt durch Schmelzen bei 100° von Wasser befreites Naphtalin in kleinen Portionen zu destillirtem und durch längeres Erhitzen vollkommen entwässertem Vitriolöl, und erwärmt im Wasserbade auf 100° (auf 90° WÖHLER), wo das Naphtalin schmilzt, und sich mit gelbrother Farbe ohne Gasentwicklung löst. Man trägt so lange Naphtalin ein, bis die Flüssigkeit nach halbstündigem Erwärmen beim Verdünnen mit Wasser unverändertes Naphtalin fallen lässt, weiterer Zusatz ist überflüssig, verdünnt die nach dem Erkalten gleichförmige, rothe, schleimige Flüssigkeit, und entfernt das theilweise sogleich, theilweise beim Erkalten in Schuppen niederfallende Naphtalin durch Filtriren; der Rückstand auf dem Filter löst sich zum Theil in Waschwasser (dieser lösliche Theil scheint Naphtalin mit Naphtalinschwefelsäure zu sein). Das hellbraun gelbe Filtrat enthält Naphtalinschwefelsäure und Naphtalindisulfosäure, freie Schwefelsäure und rothen Farbstoff; zur Reinigung der beiden erstern und Trennung von einander sättigt man *entweder* a. die unreinen Säuren mit kohlensaurem Baryt, fällt aus dem Filtrat den Baryt mit Schwefelsäure, wobei der rothe Farbstoff mit niederfällt, sättigt das nun farblose Filtrat mit kohlensaurem Baryt, concentrirt durch Abdampfen und mischt mit 2 Maass Weingeist. Das Gemisch trübt sich, und setzt mehrere Stunden lang einen pulverförmigen Niederschlag von naphtalindisulfosaurem Baryt ab. Von der rückständigen Lösung wird der gröfste Theil des Weingeistes abdestillirt, worauf beim Erkalten ein Theil des naphtalinschwefelsauren Salzes in glänzenden Schuppen auskrystallisirt. Die Mutterlauge liefert nach dem Verdampfen durch Zusatz von Weingeist noch eine neue Menge des schwerlöslichen naphtalindisulfosauren Salzes; das Filtrat, welches mit essigsaurem Bleioxyd nur nach langem Stehen eine schwache Fällung gibt, setzt naphtalinschwefelsauren Baryt in Schuppen ab. — *Oder* b. Man befreit die unreinen Säuren durch kohlensauren Baryt völlig von Schwefelsäure und neutralisirt nur bis zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt, worauf die Flüssigkeit zu einer dicken Masse von kleinen schuppigen Krystallen erstarrt. Dabei wird nur die stärkere Naphtalinschwefelsäure gesättigt, deren in der kalten sauren Flüssigkeit schwer lösliches Salz sich abscheidet, aber bei völligem Neutralisiren oder beim Erwärmen sich wieder lösen würde. Das abgeschiedene Salz wird auf einem Filter

gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bis zur Sättigung in kochendem Wasser gelöst, woraus es beim Erkalten schuppig krystallisirt. So wird reiner naphtalinschwefelsaurer Baryt erhalten (dessen concentrirte Lösung durch Weingeist nicht, durch Bleizucker erst nach einigen Tagen gefällt wird), während Naphtalindisulfosäure in Lösung bleibt. BERZELIUS.

b. Mit wasserfreier Schwefelsäure. Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in eine Vorlage, in der man Naphtalin geschmolzen erhält, löst die anfangs roth, dann dunkelbraun gewordene Masse in kochendem Wasser, scheidet das zum Theil auf der Oberfläche erstarrte, zum Theil beim Erkalten herauskrystallisirte Naphtalin durch Filtriren und verfährt zur Reinigung und Trennung der Naphtalinschwefelsäure und Naphtalindisulfosäure nach VII, 14 3, a oder b.

Eigenschaften. Nur als 2fach gewässerte Säure bekannt. — Weiſse, feste, nach völligem Trocknen harte, spröde Masse, FARADAY. Gesteht beim Abdampfen der wäſsrigen oder weingeistigen Lösung zur unregelmäſsigen Krystallmasse, REGNAULT. Schmilzt unter 100° ohne Zersetung und gesteht beim Erkalten zur krystallischen Masse, FARADAY. Schmilzt bei 85 bis 90°, REGNAULT. Schmeckt bitter, sauer und etwas metallisch nach Kupfersalzen.

			REGNAULT. Im Vacuum.
20 C	120	53,08	53,71
10 H	10	4,43	4,69
8 O	64	28,32	
2 S	32	14,17	
$C^{20}H^8,2SO^3+2Aq$	226	100,00	

Ist eine Verbindung von unverändertem Naphtalin mit Schwefelsäure = $C^{20}H^8+2SO^3$, FARADAY. LAURENT. Enthält Unterschwefelsäure und entsteht durch einfache Verbindung von Naphtalin mit Schwefelsäure: $C^{20}H^8+2SO^3 = C^{20}H^7S^2O^5,HO$, welches 1 At. Wasser durch Basen ausgetrieben werden kann, REGNAULT. Enthält Unterschwefelsäure, wofür das Verhalten des Kalisalzes beim Kochen mit Kali und beim starken Erhitzen der eingedampften Mischung spricht. Ist die Säure (nach REGNAULT) = $C^{20}H^7S^2O^5,HO$, so muſs das Barytsalz 22,61 Proc. Wasser bei der Analyse geben, REGNAULT erhielt 23,73, BERZELIUS (Mittel) 24,65 Proc. Wasser, daher ist die Säure = $C^{20}H^8S^2O^5,HO$. Die Entstehung der Naphtalinschwefelsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin ist nicht so einfach wie REGNAULT meint, da immer neben dieser Säure noch andere Producte entstehen. — Die Säure kann auch betrachtet werden als Verbindung von 1 At. Sulfonaphtalin mit 1 At. Schwefelsäure, BERZELIUS.

Zersetzungen. 1. Schmilzt auf 85 bis 90° erhitzt, entwickelt dann einen Theil des Krystallwassers, zersetzt sich aber, bevor alles entwichen ist; gegen 120° beginnt sie nach Naphtalin zu riechen; bläht sich bei stärkerm Erhitzen auf und läſst sehr glänzende, voluminöse Kohle, REGNAULT. Wird bei schwächerm Erhitzen roth, jedoch ohne Entwicklung von schwefliger Säure, verliert etwas Wasser und enthält nun freie Schwefelsäure; bei stärkerm Erhitzen entwickelt sie etwas Naphtalin und färbt sich dunkelbraun, worauf sich plötzlich eine vom Boden ausgehende Schwärzung durch die ganze Masse verbreitet; bei noch stärkerm Erhitzen erhält man

Naphtalin, schweflige Säure und Kohle; allein selbst nach dem Glühen enthält diese noch etwas unzersetzte Naphtalinschwefelsäure, FARADAY. Wird in concentrirter wässriger Lösung beim Erwärmen zuerst gelb, dann braun, und enthält dann einen gelben Farbstoff, der auch in die meisten Salze übergeht; er läfst sich nur aus dem Barytsalz abscheiden, wenn man dieses mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, und die Lösung darauf mit etwas Bleioxyd behandelt, BERZELIUS.

2. Im Kreise der *Voltaischen Säule* entwickelt die wässrige Säure am negativen Pole Wasserstoffgas, am positiven Pole Sauerstoff und freie Schwefelsäure, welche durch Einwirkung auf das Naphtalin eine dunkelgelbe Farbe hervorbringt. FARADAY.

3. Wird von *Salpetersäure* zuerst in Nitronaphtalinschwefelsäure, darauf bei längerer Einwirkung in Binitronaphtalinschwefelsäure verwandelt. LAURENT.

4. Gibt, als Kalisalz mit überschüssigem *Kali* längere Zeit gekocht, weder Naphtalin, noch schwefelsaures Kali; das Kalisalz krystallisirt beim Erkalten unverändert. Dampft man die gemengte Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand von Kalisalz und Kali, bis Naphtalin anfängt zu sublimiren und die Masse sich dunkel färbt, so riecht die Auflösung derselben in Wasser nach Kreosot, es bleibt ein schwarzbrauner Rückstand ungelöst und die dunkelgelbe Lösung gibt mit Salzsäure weifsliche Fällung von feinen, sich langsam absetzenden Krystallschüppchen; noch mehr davon zieht Weingeist aus dem Ungelösten; die mit Salzsäure angesäuerte Lösung riecht nach schwefliger Säure und entwickelt diese beim Kochen. BERZELIUS.

5. Das Kalisalz, mit *Hydrothionschwefelkalium* erhitzt, gibt in Wasser lösliche, sehr übelriechende Flüssigkeit, die Bleioxydsalze nicht fällt (Naphtalin-Mercaptan). GREGORY.

Verbindungen. Die Säure ist an der Luft zerfliefslich und löst sich sehr leicht in *Wasser.* FARADAY.

Naphtalinschwefelsaure Salze. Die Säure neutralisirt die Alkalien. Sie fällt in concentrirter Lösung Chlorbarium, doch verschwindet die Fällung bei Zusatz von Wasser. Die Salze sind $C^{20}H^7MS^2O^6$, sie liefern bei der trocknen Destillation zuerst Wasser und etwas Naphtalin, dann schweflige Säure und Kohlensäure; es bleibt schwefelsaures Salz, Schwefelmetall und Kohle. An der Luft erhitzt verbrennen sie mit Flamme und lassen schwefelsaures Salz und Kohle. FARADAY. Sie verpuffen heftig mit Salpeter; entwickeln beim Kochen mit Kalilauge kein Naphtalin und zersetzen sich erst bei starkem Erhitzen des eingetrockneten Rückstandes. REGNAULT. Sie sind alle in Wasser und meistens auch in Weingeist löslich. FARADAY.

Naphtalinschwefelsaures Ammoniak. — Undeutliche Krystalle, von salzig kühlendem Geschmack. Schmilzt und schwärzt sich beim Erhitzen, verbrennt mit Flamme und lässt saures schwefelsaures Ammoniak und Kohle. Die wässrige Lösung, auch wenn sie überschüssiges Ammoniak enthält, bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft, wird lackmusröthend. — Leicht in Wasser löslich, doch nicht zerfliefslich. FARADAY.

Naphtalinschwefelsaures Kali. — Man zersetzt das Barytsalz durch schwefelsaures Kali. REGNAULT. Farblose, bald durchsichtige,

bald undurchsichtige, zarte, schlüpfrig anzufühlende Krystalle, bisweilen nadelförmig ausgewittert, FARADAY. Kleine weifse, sehr glänzende Blättchen, die im Vacuum 3,78 Proc. Aq. (1 At.=3,53 Proc. Aq.) verlieren, REGNAULT. Luftbeständig, schmeckt bitter und salzig, FARADAY.

	Im Vacuum.		REGNAULT.
20 C	120	48,73	48,98
7 H	7	2,84	3,04
KO	47,2	19,16	19,09
2 S	32	12,99	13,24
5 O	40	16,28	15,65
$C^{20}H^7K,2SO^3$	246,2	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* an der Luft mit Flamme, sehr schwach alkalisch reagirendes schwefelsaures Kali lassend, FARADAY. Löst sich leicht in Wasser, die farblose Lösung wird durch wiederholtes Abdampfen und Krystallisiren nicht zersetzt. Löst sich in Weingeist zu einer farblosen Flüssigkeit. FARADAY.

Natronsalz. — Weifse perlglänzende luftbeständige Krystalle von besonders deutlich metallischem Geschmack. FARADAY.

Naphtalinschwefelsaurer Baryt. — (*Mit Flamme verbrennender*, FARADAY.) *Darstellung* (vergl. VII, 13). Krystallisirt bei langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung in Büscheln, FARADAY, in kreisförmigen Blättern, dem Prehnit ähnlich, REGNAULT; fällt beim Erkalten der heifsen wässrigen Lösung in Körnern nieder, FARADAY, krystallisirt daraus blumenartig, REGNAULT. Krystallisirt aus siedendem Weingeist in grofsen durchscheinenden Schuppen, welche beim Trocknen zu einer silberglänzenden Masse zusammenkleben, BERZELIUS. Erscheint nach dem Trocknen weifs und zart, sanft anzufühlen; schmeckt bitter. Luftbeständig. Das im Vacuum getrocknete Salz enthält noch 1 At. Wasser, ebenso das lufttrockne, und verliert bei 160° 3,485 Proc. Wasser = 1 At., REGNAULT. Enthält 1 At. Krystallwasser, welches bei 50° vollständig entweicht, BERZELIUS.

			REGNAULT.	LIEBIG u. WÖHLER.	FARADAY.
			Bei 160°	Bei 100°	
20 C	120	43,55	43,80	43,40	41,90
7 H	7	2,54	2,66	2,86	2,86
BaO	76,5	27,76	27,59	26,58	27,57
2 S	32	11,61	11,76		
5 O	40	14,54	14,19		
$C^{20}H^7Ba,2SO^3$	275,5	100,00	100,00		

BERZELIUS erhielt im Mittel aus bei 100° getrocknetem Salze 41,83 Proc. schwefelsauren Baryt.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Erhitzen in einer Röhre Naphtalin, jedoch erst über 260° (ein nicht brennbares Gas, REGNAULT), dann schweflige Säure und wenig theerartige Materie, und läfst in sehr hoher Temperatur ein schwärzliches Gemenge von Kohle, schwefelsaurem Baryt und Schwefelbarium, FARADAY, REGNAULT. 2. Verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech mit glänzender, stark

rufsender Flamme, wobei derselbe schwärzliche Rückstand bleibt. Faraday. — 3. Wird nicht zersetzt durch Kochen mit mäfsig starker Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, so dass aus der Lösung kein schwefelsaurer Baryt niederfällt; sind jedoch die Säuren sehr concentrirt, so erfolgt Freiwerden von Schwefelsäure neben der Bildung von andern besondern Zersetzungsproducten, Faraday. — 4. Chlorgas zersetzt nicht das trockne Salz, aufser beim Erhitzen, wo das Chlor auf das sich entwickelnde Naphtalin einwirkt. — Löst sich in Weingeist, nicht aber in Aether.

Naphtalinschwefelsaurer Strontian. — Weifs, nicht deutlich krystallisch, dem Barytsalze ähnlich; luftbeständig. Verbrennt mit glänzender, nicht rother Flamme, denselben Rückstand lassend wie das Barytsalz. Löst sich in Wasser und Weingeist. Faraday.

Naphtalinschwefelsaurer Kalk. — Undeutlich krystallisirt, bitter schmeckend. Gibt beim Erhitzen in einer Röhre dieselben Producte wie das Barytsalz. Verbrennt mit Flamme. Löst sich wenig in Wasser; löst sich in Weingeist. Faraday.

Naphtalinschwefelsaure Magnesia. — Weifses, krystallisirbares, mäfsig bitter schmeckendes Salz. Verhält sich beim Erhitzen in der Röhre wie das Barytsalz; mit Flamme verbrennbar. Faraday.

Naphtalinschwefelsaures Manganoxydul. — Neutral, von herbem Geschmack, zeigt beim Erhitzen dieselben Erscheinungen wie das Barytsalz. In Wasser und Weingeist löslich. Faraday.

Naphtalinschwefelsaures Zinkoxyd. — Durch Auflösen des Metalles (wobei sich Wasserstoffgas entwickelt), oder des Oxydhydrates in Naphtalinschwefelsäure. Weifse, bittere, luftbeständige Nadeln. Mit Flamme verbrennend; in heifsem Wasser löslich. Faraday.

Naphtalinschwefelsaures Bleioxyd. — Durch Auflösen von Bleioxyd in der freien Säure. Regnault.

a. *Einfach.* Weifs, luftbeständig, Faraday; krystallisirt noch unregelmäfsiger als das Barytsalz, Regnault. Gleicht vollkommen dem Barytsalze, aber leichter löslich; krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in Krystallen, die sich wie Glimmer in Blätter spalten lassen. Berzelius. Schmeckt bitter, metallisch, sehr wenig süfslich.

			Regnault. Bei 180°
20 C	120	38,63	38,50
7 H	7	2,26	2,40
PbO	111,7	35,93	35,75
2 S	32	10,29	10,21
5 O	40	12,89	13,14
$C^{20}H^{7}Pb,2SO^{3}$	310,7	100,00	100,00

Verhält sich in der Hitze wie die übrigen Salze, Faraday. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Volumzunahme und Bildung von Verzweigungen nach allen Richtungen. Regnault.

Löst sich in Wasser und Weingeist. Faraday. Weniger löslich in Wasser, das freie Säure enthält, als in reinem; die in der Wärme gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer aus Schuppen zusammengewebten Masse. Berzelius.

b. *Halb.* Man löst a in Wasser und kocht längere Zeit mit Bleioxyd. Die verdünnte Lösung setzt beim Erkalten das neue Salz als krystallische Flocken ab. Hält 53,81 Proc. Bleioxyd, entsprechend der Formel: $C^{20}H^7Pb,2SO^3+PbO$. Regnault.

c. Kocht man die Auflösung von b noch längere Zeit mit Massicot, so setzt die decanthirte Flüssigkeit viel weifses Pulver ab, und die Flüssigkeit enthält fast nichts mehr. Regnault, Berzelius. Regnault fand 70,36 Proc. Bleioxyd, entsprechend der Formel: $C^{20}H^7Pb,2SO^3+3PbO$.

Berzelius erhielt noch ein viertes basisches Bleioxydsalz durch längeres Kochen des neutralen mit Bleioxyd, wo sich eine in der Wärme weiche, zähe, beim Erkalten harte Masse abschied, die nicht in Wasser löslich ist.

Naphtalinschwefelsaures Eisenoxydul. — Durch Auflösen des Metalles (wobei sich Wasserstoffgas entwickelt) oder des Oxydulhydrates in der Säure. Krystallisirbar; seine wässrige Lösung oxydirt sich an der Luft. Faraday.

Naphtalinschwefelsaures Nickeloxydul. — a. *Einfach.* Durch Auflösen des kohlensauren Oxyduls in der Säure. Grüne Krystalle, in der Hitze auf die gewöhnliche Art zersetzbar; in Wasser löslich. Faraday.

b. *Basisches.* Nicht in Wasser löslich.

Naphtalinschwefelsaures Kupferoxyd. — Durch Auflösen von Kupferoydhydrat in der Säure. Strahlig vereinigte Blättchen, sehr blassgrün; Krystallwasser haltend, welches in trockner Luft zum Theil entweicht. Schmilzt beim Erhitzen, verbrennt mit Flamme unter den gewöhnlichen Erscheinungen. Faraday.

Naphtalinschwefelsaures Quecksilberoxydul. — Durch Auflösen des frischgefällten kohlensauren Oxyduls in der Säure. Weifs, wenig krystallisirbar, von metallischem Geschmack und schwach saurer Reaction. Wird in der Hitze zerstört; lässt beim Auflösen in Wasser oder Weingeist ein gelbes basisches Salz. Faraday.

Naphtalinschwefelsaures Quecksilberoxyd. — Die Auflösung des frischgefällten Oxydes lässt beim Abdampfen einen gelben zerfliefslichen Rückstand. An der Luft entzündbar. Faraday.

Naphtalinschwefelsaures Silberoxyd. — Durch Auflösen des frischgefällten Oxydhydrates in der Säure; die fast neutrale, braune Lösung lässt beim Abdampfen ein weifses, glänzendes, krystallisches, luftbeständiges Salz von sehr metallischem Geschmack. Faraday. Glimmerartige Blättchen, löslich in 9,7 Th. Wasser bei 20°. Regnault. Regnault fand 36,03 Proc. AgO (Rechnung $C^{20}H^7Ag,2SO^3 = 36,84$ Proc. AgO). Die wässrige Lösung lässt bei längerem Kochen eine schwarze unlösliche Masse fallen und gibt dann beim Abdampfen viele gelbe Krystalle, Faraday. Zersetzt sich selbst nach mehrstündigem Kochen *nicht.* Regnault. Verbrennt mit Flamme und lässt zuletzt reines Silber.

Naphtalinschwefelsäure löst sich in *Weingeist*, wenig in *Aether.* Sie löst sich in *Terpentinöl*, *Olivenöl* und geschmolzenem *Naphtalin* um so leichter, je wasserfreier sie ist. Die Lösung in Naphtalin bildet beim Erkalten zwei Schichten, von denen die obere eine Lösung der wasserfreien, die untere eine Lösung der gewässerten Säure in Naphtalin ist. Faraday.

Säure des verglimmenden Barytsalzes FARADAY's.



$C^{20}H^8,2SO^3$?

FARADAY. *Phil. Trans.* 1826, 140; *Schw.* 47, 355 u. 459; Ausz. *Pogg.* 7, 104.
BERZELIUS. *Pogg.* 44, 377; *Ann. Pharm.* 28, 9.

Bildung und Darstellung. FARADAY erhielt neben der Naphtalinschwefelsäure beim Zusammenbringen von Naphtalin mit Vitriolöl nach VII, 14 noch eine zweite Säure, die nach Ihm in um so geringerer Menge entsteht, in je geringerer Menge und bei je niederer Temperatur man das Vitriolöl auf das Naphtalin einwirken liefs. Ihr Barytsalz bleibt nach dem Sättigen der unreinen Naphtalinschwefelsäure neben dem schwefelsauren Baryt und etwas naphtalinschwefelsaurem Baryt auf dem Filter. Man zieht mit kochendem Wasser aus, und trennt die beiden Barytsalze durch Krystallisiren. FARADAY. Zur Darstellung der Säure zerlegt man das Bleisalz durch Hydrothion und verdampft im Vacuum über Vitriolöl. BERZELIUS.

Schuppig krystallisirende, sanft anzufühlende Masse; schmeckt sauer und bitter wie Naphtalinschwefelsäure.

Wird an der Luft nicht feucht, aber durch Einwirkung des Sonnenlichtes allmählich gelbbraun.

Kalisalz. — Krystallisirt in Schuppen, ist in Weingeist leicht löslich. Wird durch Kochen mit einer concentrirten Kalilösung nicht zersetzt, sondern krystallisirt beim Erkalten unverändert.

Barytsalz. — Kleine wasserhelle, büschelförmig vereinigte Säulen, völlig neutral, fast geschmacklos.

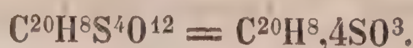
			FARADAY. Bei 100°
20 C	120	43,55	42,40
7 H	7	2,54	2,66
BaO	76,5	27,76	28,03
2 S	32	11,61	
5 O	40	14,54	
$C^{20}H^7Ba,2SO^3$	275,5	100,00	

Scheint, da es eben so neutral ist wie das Salz der Naphtalinschwefelsäure, von diesem nur durch einen etwas geringern Gehalt an Naphtalin verschieden zu sein. FARADAY. Das Barytsalz enthält ebenso viel Baryt wie das gewöhnliche naphtalinschwefelsaure Salz; es ist also möglich, dafs die Säure Unterschwefelsäure verbunden mit einer isomeren Modification des Naphtalins enthalte. BERZELIUS.

Das Barytsalz in einer Röhre erhitzt, entwickelt nur wenig Naphtalin nebst etwas brenzlich riechendem Dampf und wenig schwefliger Säure, und läfst denselben Rückstand wie der naphtalinschwefelsaure Baryt; zeigt auf Platinblech erhitzt nur wenig Flamme, sondern verglimmt mehr, gleich Zunder. Das 3 Stunden lang auf 227° erhitzte Salz nimmt an der Luft nur um 0,8 Proc. an Gewicht zu. Ist löslich in Wasser, jedoch viel weniger, als der naphtalinschwefelsaure Baryt. FARADAY.

Bleisalz. — Gleicht dem Barytsalz völlig, BERZELIUS.

Naphtalindisulfosäure.



$C^{20}H^8S^4O^{12} = C^{20}H^8,4SO^3$.

BERZELIUS. *Pogg.* 44, 393; *Ann. Pharm.* 28, 9. Ausz. *Berz. Jahresb.* 18, 468.
LAURENT. *Compt. chim.* 1845, 177. — *Compt. rend.* 21, 33; *Compt. chim.* 1849, 390; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 297; LIEBIG u. KOPP's *Jahresber.* 1849, 440.

Naphtinunterschwefelsäure, BERZELIUS; *Naphtinschwefelsäure*, *Thionaphtalinsäure*. *Thionaphtyl-Dithionschwefelsäure*, KOLBE. *Disulfonaphtalinsäure*.

Bildung. Vergl. VII, 13 (*Naphthalinschwefelsäure*).

Darstellung. Der bei Darstellung des naphtalinschwefelsauren Baryt's nach VII, 14, 3, a durch Weingeist gefällte naphtalindisulfosaure Baryt wird mit Weingeist gewaschen, getrocknet und in siedendem Wasser gelöst, wobei gewöhnlich eine gelbliche Auflösung entsteht. Um die Farbe fortzuschaffen, wird ein Theil des Baryt's mit Schwefelsäure gefällt, die saure Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, filtrirt, und das Bleioxyd wieder durch Barytwasser gefällt, filtrirt, und die von Bleioxyd freie Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, filtrirt, abgedampft, wo das Barytsalz krystallisirt; dieses wird mit Weingeist gewaschen, bis es Lackmus nicht mehr röthet. Die saure Mutterlauge fast bis zur Trockne verdunstet, mit dem zum Auswaschen benutzten Weingeist vermischt und mit frischem Weingeist gewaschen, liefert noch eine Portion Salz. Das Barytsalz wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd, und das Bleioxyd durch Hydrothion entfernt. Das Filtrat verdunstet man erst im Wasserbade, bis das Hydrothion fort ist, dann im Vacuum über Vitriolöl. Die Lösung wird syrupdick und trocknet dann zu einer blättrig-krystallischen, etwas gelben Masse ein, BERZELIUS.

Im festen Zustande sanft anzufühlen, wie Talkpulver, schmeckt sauer und bitter wie Naphtalinschwefelsäure.

Färbt sich an der Luft, besonders bei öfterm Anziehen von Feuchtigkeit und Trocknen an der Sonne.

Naphtalindisulfosaure Salze. Die Naphtalindisulfosäure ist *zweibasisch.* Ihre Salze sind $= C^{20}H^6M^2,4SO^3$, nach BERZELIUS $= C^{11}H^{4,5}O, MO,S^2O^5$. Sie gleichen den naphtalinschwefelsauren Salzen und schmecken bitter wie diese. Sie zersetzen sich erst bei sehr hoher Temperatur unter Bildung von Naphtalin und schwefliger Säure. Sie werden beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht verändert, aber werden sie damit abgedampft, bis der Rückstand verkohlt, so entwickelt die Lösung desselben mit Schwefelsäure schweflige Säure. Sie sind leicht löslich in Wasser. Will man sehen, ob ein wenig eines solchen Salzes einem naphtalinschwefelsauren beigemengt ist, so löst man in Weingeist von 0,84 spec. Gew. und setzt einige Tropfen Bleizucker hinzu, wodurch ein Niederschlag entsteht, da das naphtalindisulfosaure Bleioxyd in Weingeist fast unlöslich ist. BERZELIUS.

Naphtalindisulfosaures Ammoniak. — Gleicht vollständig dem Kalisalz; in der Wärme verdunstet, färbt es sich, und der Rückstand enthält freie Säure.

Naphtalindisulfosaures Kali. — Wird bei freiwilligem Verdunsten als weiſse körnige Salzmasse erhalten; schieſst aus warmer Lösung in wäſsrigem Kali beim Erkalten in dentridisch vereinigten Schuppen an, löst sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in Weingeist.

Naphtalindisulfosaures Natron. — Gibt bei freiwilligem Verdunsten keine guten Krystalle; löst sich reichlicher in Weingeist als das Kalisalz.

Naphtalindisulfosaurer Baryt. — Setzt sich beim Verdunsten der Auflösung im Wasserbade in krystallischen Krusten auf dem

Boden des Gefäfses und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Lässt man die heifse Auflösung langsam erkalten, so füllt sich die Flüssigkeit mit einer nicht krystallischen wolligen Vegetation des Salzes. Schneeweifs, kreideähnlich.

Das wasserfreie Salz läfst beim Erhitzen, jedoch erst bei beginnender Schwärzung, Naphtalin sublimiren, und gibt saure, aber nicht nach schwefliger Säure riechende Dämpfe. Löst sich sehr langsam in Wasser, selbst in kochendem; die Auflösung läfst sich weit einkochen, ehe sie etwas absetzt; sie wird beim Eindampfen gewöhnlich gelb, setzt aber, wenn sie freie Säure enthält, weifses Salz ab; ist sie neutral, so setzt sie gefärbtes Salz ab, welches beim Auflösen in Wasser einen geringen bräunlichen Rückstand läfst.

Löst sich sehr wenig in Weingeist, wird aus der wäfsrigen Lösung durch Weingeist gefällt.

			BERZELIUS. Bei 100°
20 C	120	28,37	29,24
6 H	6	1,42	1,78
2 BaO,SO^3	233	55,08	50,93
2 SO^2	64	15,13	
$C^{20}H^6Ba^2,4SO^3$	423	100,00	

Ist nach BERZELIUS $C^{11}H^{4,5}O,BaO,S^2O^5$ (Rechnung = 51,3 Proc. BaO,SO^3) vergl. VII, 21. — Die Abweichung Seiner Analyse mit der hier angenommenen Formel läfst sich vorläufig nicht erklären.

Naphtalindisulfosaures Bleioxyd. — Gleicht völlig dem Barytsalze; löst sich in Wasser, ist aber in Weingeist so unlöslich, dafs es durch denselben fast vollständig aus der wäfsrigen Lösung gefällt wird. BERZELIUS.

Verliert bei 220° 7 Proc. Wasser (4 At. = 6,82 Proc.) und hält dann 60,6 Proc. PbO,SO^3 (Rechnung 61,5 Proc.), LAURENT.

			LAURENT. Bei 100°
20 C	120	22,65	23,00
10 H	10	1,89	1,67
2 PbO,SO^3	303,6	57,33	
2 S	32	6,04	
8 O	64	12,09	
$C^{20}H^{10}Pb^2,4SO^3+4Aq$	329,6	100,00	

Glutinunterschwefelsäure.

BERZELIUS. *Pogg.* 44, 377; *Ann. Pharm.* 28, 9.

Darstellung. 1. Wird der bei der Bereitung der Naphtalinschwefelsäure (nach VII, 14) erhaltene rothe schwefelsaure Baryt mit überschüssigem kohlensauren Natron lange Zeit gekocht, so wird Glutinunterschwefelsäure neben rothem Farbstoff und Harz ausgezogen; bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit setzt sich unreines glutinunterschwefelsaures Natron in braunen, zähen, klebrigen Massen ab, die aber beim Verdünnen wieder verschwinden. Man concentrirt die vom Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, trennt sie von den ausgeschiedenen klebrigen Massen, von denen noch etwas gelöst bleibt; die Mutterlauge wird mit viel concentrirter Salzsäure vermischt, wodurch die noch gelöste Glutinunterschwefelsäure abgeschieden wird; sie wird

mit Salzsäure gewaschen, worin sie unlöslich ist. Ebenso wie diese Mutterlauge behandelt man die Auflösung des zähen harzähnlichen Natronsalzes in möglichst wenig Wasser und trocknet die abgeschiedene Säure. Zur Reinigung löst man in Aetzammoniak, verdunstet das überschüssige Ammoniak, filtrirt und fällt mit Bleizucker, wodurch ein braungelber Niederschlag entsteht, während das reine Bleisalz gelöst bleibt. Die filtrirte Lösung wird bis zur Auflösung des niedergefallenen Bleisalzes erhitzt, concentrirt, mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag gewaschen und durch Hydrothion zersetzt. Die abgeschiedene Säure ist durch Schwefelblei braungelb gefärbt; man digerirt daher in einer gut verkorkten Flasche 24 bis 48 Stunden bei 60 bis 80° und filtrirt erst dann. (Das braune ungelöste Bleisalz gibt bei ähnlicher Behandlung eine klare gelbe Flüssigkeit, die dieselbe Säure, aber verunreinigt durch ein Harz und einen Farbstoff, enthält.) Die vom Blei befreite Säure wird am besten im Vacuum über Vitriolöl eingedampft, da sie sich an der Luft färbt

2. Läfst sich auch aus der Mutterlauge von dem naphtalinschwefelsauren Baryt (vergl. VII, 14, 3, a), welche gummiartig eintrocknet, gewinnen. Man löst diese gummiartige Masse in Wasser, fällt bis zu einem gewissen Punkte mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag durch Hydrothion, concentrirt die Flüssigkeit und vermischt mit rauchender Salzsäure, wobei die Säure fast farblos niederfällt, während Naphtalinschwefelsäure gelöst bleibt. (Gibt nur wenig Säure, da sie gröfstentheils als Barytsalz dem bei Darstellung 1. benutzten schwefelsauren Baryt eingemengt ist.)

Eigenschaften. Durchsichtige, unkrystallisirbare, schwach gelbliche, glasähnlich gesprungene (oder an der Luft ohne Wärme eingedampft: nicht gesprungene, gelbliche) Masse; löst sich nach völligem Trocknen vom Glase ab. Geruchlos, bitter, wie Naphtalinschwefelsäure, aber schwach sauer schmeckend; röthet Lackmus.

Wird von *Salpetersäure* gelöst und beim Kochen zersetzt; aus der Lösung fällt Wasser blafsgelbe, in Wasser unlösliche Materie; die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und gibt mit Chlorbarium schwefelsauren Baryt. Das Kalisalz mit überschüssigem *Kali* zusammengeschmolzen bis zur anfangenden Verkohlung, entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure schweflige Säure; enthält daher Unterschwefelsäure.

Bildet mit wenig *Wasser* eine zähe, klebrige Substanz; löst sich leicht in Wasser und wird aus der Auflösung durch Schwefelsäure und Salzsäure (nicht durch Salpetersäure) als zähe, klebrige Masse gefällt.

Die *glutinunterschwefelsauren Salze* werden beim Glühen zerstört unter Bildung von schwefelsauren Salzen; sie lösen sich wenig in kaltem, reichlicher in warmem Wasser; der dabei ungelöst bleibende Theil schmilzt beim Erhitzen und wird undurchsichtig.

Das *Kali-*, *Natron-* und *Ammoniak-Salz* gleichen im Ansehen der freien Säure. Wird zu ihrer Auflösung kohlensaures oder ätzendes Alkali (zu der des Ammoniaksalzes kohlensaures Ammoniak) gesetzt, so fällt der gröfste Theil des Gelösten in weifsen Schuppen nieder, die sich allmählich zu klebrigen Massen vereinigen. Die Auflösung des Ammoniaksalzes läfst beim Eindampfen einen Lackmus röthenden, noch Ammoniak haltenden Rückstand, der der Säure völlig gleicht.

Glutinunterschwefelsaurer Baryt. — Schmilzt unter 100°. Löst sich in warmem Wasser und fällt beim Erkalten nieder; löst sich in warmem Weingeist. Läfst beim Glühen 37,3 Proc. schwefelsauren Baryt.

Glutinunterschwefelsaures Bleioxyd. — Schmilzt unter 100°. Löst sich in warmem Wasser, fällt beim Erkalten wieder; löst sich in warmem Weingeist.

Glutinunterschwefelsäure löst sich in *Weingeist,* weniger in *Aether.*

Sauerstoffkern $C^{20}H^{7}O$?

Naphtalase $C^{20}H^{7}O$?

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 59, 326; *Rev. scient.* 13, 68.

Naphtase.

Bildung. Durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Kalk- oder Barythydrat.

Darstellung. 1. Man erhitzt (möglichst langsam, da sonst Entzündung erfolgen kann und wenig Product erhalten wird) Nitronaphtalin mit 8 bis 10 Thl. Kalkhydrat in einer bis zum Halse angefüllten Retorte, wo unter Entweichen von Ammoniak braunes Oel (welches viel Naphtalin enthält) und unzersetztes Nitronaphtalin übergehen, und sich im Halse der Retorte ein dickes Oel condensirt, das beim Erkalten fest wird. Der Kalk ist durch ausgeschiedene Kohle geschwärzt. Man schneidet den Hals der Retorte nahe am Bauche ab und wäscht diesen sowie die Vorlage mit Aether, wobei Naphtalase zurückbleibt. — 2. Man destillirt ein Gemenge von einem Theile Nitronaphtalin und 8 bis 10 Th. Kalk- oder Baryt-Hydrat in kleinen Portionen, sammelt die in den Hals der Retorte sublimirte Naphtalase, wäscht sie mit Aether, destillirt und wäscht das erstarrte Destillat nochmals mit Aether.

Eigenschaften. Gelb, fängt bei 250° an zu sublimiren, schmilzt erst bei stärkerem Erhitzen und geräth ins Kochen. Der Dampf ist gelb und condensirt sich in Flitterchen, die im Halse der Retorte in langen, gelben Nadeln abgesetzt werden. Nach dem Schmelzen erstarrt sie beim Erkalten zur fasrigen Masse.

			LAURENT.
20 C	120	88,8	85,9
7 H	7	5,1	4,8
O	8	6,1	9,3
$C^{20}H^{7}O$	135	100,0	100,0

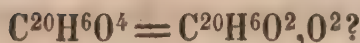
(Die Analyse ist zu wiederholen. Vielleicht bildet 1 At. Nitronaphtalin mit 1 At. Wasser des Kalkhydrates 1 At. Naphtalin, während sich ein anderer Theil in Naphtalase und Salpetersäure verwandelt, welche letztere durch den überschüssigen Kalk sogleich wieder zerlegt wird.)

Verbindungen. Löst sich in *Wasser.* — Löst sich in kaltem *Vitriolöl,* selbst in der kleinsten Menge mit sehr intensiv und schön blauvioletter Farbe. Die Lösung verändert ihre Farbe im hermetisch verschlossenen Gefäfse selbst nach zwei Jahren nicht. Durch wenig Wasser wird die Farbe rothviolett, bei Zusatz von mehr Wasser fällt reine Naphtalase, die wieder durch Vitriolöl gebläuet wird. Die Lösung in Vitriolöl kann einige Augenblicke ohne ihre Farbe zu verlieren abgedampft werden; allmählich aber wird sie roth und dann braun. Erhitzt man die Naphtalase erst mit Salpetersäure, so erscheint auch dann mit Vitriolöl die blaue Färbung, ebenso nach dem Behandeln mit Chlorgas.

Unlöslich in *Weingeist,* kaum löslich in *Aether.*

Sauerstoffkern $C^{20}H^6O^2$.

Naphtulmin.



$C^{20}H^6O^4 = C^{20}H^6O^2,O^2$?

SCHÜTZENBERGER u. WILLM. *Compt. rend.* 46, 894; *J. pr. Chem.* 74, 75.

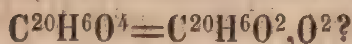
Bildung und Darstellung. Salzsaures Naphtalidin mit wäſsrigem salpetrigsaurem Kali behandelt, entwickelt viel Stickgas und gibt eine leichte braune, in Wasser unlösliche Masse, die an Weingeist oder an Aether eine rothe, durch Säuren blau werdende Substanz = Nitrosonaphtylin abgibt. Dabei bleibt ein ziemlich voluminöser, ulminschwarzer, stickstofffreier Rückstand, das Naphtulmin, das durch Lösen in Vitriolöl und Fällen mit Wasser zu reinigen ist.

			SCHÜTZENBERGER u. WILLM.
20 C	120	75,95	76,18
6 H	6	3,79	3,79
4 O	32	20,26	20,03
$C^{20}H^6O^4$	158	100,00	100,00

Ist also Hydrür des Oxynaphtyls oder wenigstens dem isomer (?), SCHÜTZENBERGER u. WILLM.

Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln, namentlich in *Säuren* und *Alkalien*. Löst sich in *Vitriolöl* mit indigblauer Farbe, und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt.

Vanillin.



$C^{20}H^6O^4 = C^{20}H^6O^2,O^2$?

GOBLEY (1858). *N. J. Pharm.* 34, 401.
AM. VÉE. *N. J. Pharm.* 34, 412.

Givre de vanille. — Von BUCHHOLZ (*Repert.* 2, 253) und VOGEL für Benzoesäure, von GOBLEY früher für Coumarin, von Andern für Zimmtsäure gehalten, aber bereits von F. L. BLEY (*Br. Arch.* 38, 132) als eigenthümlich erkannt.

Vorkommen. In der Vanille, den Früchten der Vanilla aromatica. — Bildet die aus den Schoten efflorescirenden Krystalle. GOBLEY. VÉE. Scheidet sich aus lange aufbewahrter Vanilletinctur, GOBLEY.

Darstellung. Man verdunstet den mit Weingeist von 85 Proc. bereiteten Auszug der Vanille zum Extract, verdünnt mit Wasser zum Syrup und schüttelt mit Aether, so lange sich dieser noch färbt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen beim Verdunsten braunen, stark riechenden Rückstand, aus dem kochendes Wasser das Vanillin auszieht, durch Umkrystallisiren mit Thierkohle zu reinigen. GOBLEY.

Eigenschaften. Farblose, lange, vierseitige, zugespitzte Säulen. Riecht stark gewürzhaft nach Vanille. Schmeckt warm und stechend. Hart, kracht zwischen den Zähnen. Schmilzt bei 76° und verdampft bei 150° fast völlig in kleinen, glänzend-weiſsen Krystallen. Neutral. GOBLEY. Das auf Vanilleschoten efflorescirte Vanillin schmilzt bei 77—78°, und röthet Lackmus, VÉE, sehr schwach, GOBLEY.

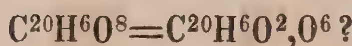
			Gobley.
20 C	120	75,95	75,22
6 H	6	3,79	3,98
4 O	32	20,26	20,80
$C^{20}H^6O^4$	158	100,00	100,00

Löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*. Gobley. Vée.

Löst sich in verdünnten *Säuren* ohne Zersetzung, in *Vitriolöl* mit gelber Farbe. Gobley. Löst sich leicht in *Kalilauge* und wird durch Säuren unverändert gefällt. Treibt aus *kohlensauren Alkalien* auch bei Siedhitze keine Kohlensäure aus und verbindet sich nicht mit *Salzbasen*. Gobley.

Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Gobley.

Naphtessäure.



$C^{20}H^6O^8 = C^{20}H^6O^2,O^6$?

Laurent. *Rev. scient.* 14, 560.

Acide naphtesique. Laurent.

Bildung und Darstellung. (Vergl. VII, 8.) Bringt man Naphtalin mit zweifach-chromsaurem Kali und etwas Wasser und Schwefelsäure zusammen, so wird es bei mehr Wasser schwach, bei weniger Wasser heftig angegriffen. Behandelt man hierauf die Masse mit Wasser, filtrirt vom unveränderten Naphtalin ab und überläfst die Flüssigkeit 1 bis 2 Monate sich selbst, so krystallisirt Chromalaun, anfangs rein, dann mit weifsen stecknadelkopfgrofsen Körnern bedeckt. Diese, in Weingeist gelöst, bleiben beim Verdunsten der filtrirten Lösung als krystallische Masse zurück, die durch Sublimation zu reinigen ist.

Eigenschaften. Krystallisirt in rhombischen Nadeln von 58° und 122° Winkelmafs; schmilzt unter 100°.

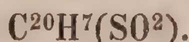
			Laurent.
20 C	120	63,14	62,94
6 H	6	3,16	2,93
8 O	64	33,70	34,13
$C^{20}H^6O^2,O^6$	190	100,00	100,00

(Nach einem vorläufigen Versuche ist das Atomgewicht viel kleiner, als es nach dieser Formel sein müfste. Laurent.)

Löst sich sehr wenig in *Wasser*.

Schwefligkern $C^{20}H^7(SO^2)$.

Sulfonaphtalin.



$C^{20}H^7(SO^2)$.

Berzelius. *Pogg.* 44, 404; *Ann. Pharm.* 28, 9.
Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 65, 87; *J. pr. Chem.* 12, 99.
Laurent. *Compt. chim.* 1849, 390; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 297.
Gerike. *Ann. Pharm.* 100, 216; Liebig u. Kopp's *Jahresber.* 1856, 613, Anmerkung.

Naphtylthionoxyd, KOLBE.

Bildung (vergl. VII, 8). 1. Durch Einwirkung von rauchendem Vitriolöl oder wasserfreier Schwefelsäure auf Naphtalin, neben Sulfonaphtalid, BERZELIUS. 2. Durch Auflösen von Naphtalin in erwärmtem Vitriolöl, wobei nur sehr wenig Sulfonaphtalid entsteht. BERZELIUS.

Darstellung. Man behandelt Naphtalin wie zur Darstellung von Naphtalinschwefelsäure (vergl. VII, 15) mit wasserfreier Schwefelsäure und scheidet aus dem rothen Product durch Wasser ein Gemenge von Sulfonaphtalin, Sulfonaphtalid und unverändertem Naphtalin. Man verflüchtigt letzteres durch anhaltendes Kochen des Gemenges mit Wasser, der Rückstand ist fettähnlich, haftet am Glase und löst sich in sehr geringer Menge in kochendem Wasser, welches beim Erkalten opalisirt, behandelt den Rückstand mit kaltem Weingeist, worin sich fast nur das Sulfonaphtalin löst und lässt durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren. Verdunstet man die Lösung in der Wärme, so trübt sie sich beim Abkühlen und setzt ein pulvriges Gemenge beider ab, während die Flüssigkeit nur noch Spuren von Sulfonaphtalid enthält. BERZELIUS.

Eigenschaften. Weiche blättrige Warzen, BERZELIUS; krystallisch, GERIKE. Schmilzt weit unter 100°, BERZELIUS; bei 70°, v. FEHLING (*Handwörterb.* V, 439); bei 90° bis 95°, GERIKE, zur gelblichen Flüssigkeit, die zur durchsichtigen (gummiartigen, GERIKE), stark electrischen Masse erstarrt, BERZELIUS.

			BERZELIUS.
20 C	120	75,47	74,974
7 H	7	4,40	4,879
S	16	10,06	10,000
2 O	16	10,07	10,147
$C^{20}H^7(SO^2)$	159	100,00	100,00

Besteht nach BERZELIUS aus $C^{20}H^8$, verbunden mit 1 At. schwefliger Säure, doch ist es nicht wahrscheinlich, dass Naphtalin als solches darin vorkommt, und nicht zu entscheiden, ob das Sulfonaphtalin $C^{20}H^8O^2 + S$ oder $C^{20}H^8O,SO$ oder $C^{20}H^6,SO^2$ sei. BERZELIUS. Scheint dem Sulfobenzid analog, und daher wohl $2(C^{20}H^7SO^2)$ zu sein. GERIKE.

Zersetzungen. 1. Ueber seinen Schmelzpunct *erhitzt*, raucht es und sublimirt als ein mit krystallischen Theilen gemengtes Mehl, welches verändertes Sulfonaphtalin ist. Destillirt, im Röhrchen erhitzt, zum Theil in Tropfen, wird dann unter Entwicklung von schwefliger Säure gelb, braun und endlich schwarz. BERZELIUS. Sublimirt zum Theil unverändert, GERIKE.

2. Mit *rauchender Salpetersäure* zersetzt es sich, und aus der Lösung fällt Wasser weiſse Flocken. GERIKE. — 3. *Königswasser* bildet keine Schwefelsäure, auch nicht nach langem Kochen; löst es aber nach 24stündigem Kochen auf, und aus der Lösung fällt Wasser eine dem Sulfonaphtalid ganz gleiche Substanz, welche sich zum Theil mit dunkelgelber Farbe in Ammoniak löst. BERZELIUS. — 4. *Weingeistiges Kali* zersetzt es in höherer Temperatur nicht. GERIKE.

Verbindungen. 1. Löst sich nicht in *Wasser*, GERIKE; kochendes *Wasser* löst kaum eine Spur und opalisirt dann beim Erkalten, BERZELIUS. — 2. Löst sich in kaltem *Weingeist*, besonders in wasserfreiem, BERZELIUS; kaum in kaltem, etwas mehr in heiſsem Weingeist,

GERIKE. Aus der kochend gesättigten Lösung fällt es beim Erkalten in Pulverform nieder; scheidet es sich aber aus, ehe die Flüssigkeit unter dem Schmelzpunct des Sulfonaphtalins abgekühlt ist, so setzt es sich ebenso wie beim Abdampfen der Lösung in der Wärme in Tropfen ab. BERZELIUS.

Anhang zum Sulfonaphtalin.

Sulfonaphtalid. $C^{24}H^{10}SO^{2}$?

BERZELIUS. *Pogg.* 44, 404; *Ann. Pharm.* 28, 9; *J. pr. Chem.* 12, 99.

Bildung und Darstellung. Entsteht nach BERZELIUS neben Sulfonaphtalin bei Behandlung des Naphtalins mit Schwefelsäure, und zwar in reichlicher Menge, wenn wasserfreie Schwefelsäure angewandt wurde. Man löst das beim Behandeln von Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid mit kaltem Weingeist nach VII, 27 ungelöst bleibende in kochendem Weingeist, wo das Sulfonaphtalid beim Erkalten als schneeweifses Pulver niederfällt.

Eigenschaften. Farblos; wird durch Reiben oder Streichen mit einer Messerklinge stark electrisch. Schmilzt erst weit über 100° zur farblosen Flüssigkeit. Verliert bei 100° nicht an Gewicht.

			BERZELIUS.
24 C	144	77,72	77,146
10 H	10	5,29	5,131
S	16	8,50	
2 O	16	8,49	
$C^{24}H^{10}SO^{2}$	186	100,00	

Ist nach v. FEHLING (*Handwörterb.* V, 439) ein Gemenge von wenig Naphtalin mit Sulfonaphtalin; ebenso nach GERHARDT (*Traité* 3, 460). Dagegen spricht sehr der weit höhere Schmelzpunct des Sulfonaphtalids, CARIUS.

Zersetzungen. 1. Ueber seinen Schmelzpunct *erhitzt*, raucht es und sublimirt unter Veränderung als ein mit krystallischen Theilen gemengtes Mehl. Dieses schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallisch; löst man das Sublimat in Weingeist, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten das Aufgelöste in kleinen, kurzen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln, die verlängerte Octaeder zu sein scheinen; sie haben einen schwachen Stich ins Gelbliche und werden weder von verdünnten Säuren noch von ätzenden Alkalien aufgelöst. Beim Erhitzen in einer Glasröhre verhält es sich wie Sulfonaphtalin.

2. Wird von *Königswasser* nur langsam angegriffen, klebt zusammen, schmilzt dann auf der Oberfläche und entwickelt langsam Stickoxydgas. Nach langem Kochen löst es sich vollständig auf, wenn hinreichend Salpetersäure vorhanden war; diese Lösung wird durch Wasser weifs gefällt, der Niederschlag färbt sich aber auf dem Filter citronengelb. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält durchaus keine Schwefelsäure, selbst wenn mehrere Tage lang erhitzt war, daher das Sulfonaphtalid in eine andere schwefelhaltige Verbindung übergeführt sein muss.

3. Verdampft ohne Oxydation seines Schwefelgehaltes beim Erhitzen mit *salpetersaurem Baryt.* — 4. Beim Erhitzen mit *chlorsaurem Kali* und *kohlensaurem Natron* findet theilweise Zerstörung statt, und die Lösung des Rückstandes enthält Schwefelsäure.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*, nicht in concentrirter *Salpetersäure*, auch nicht in *Aetzkali.*

Löst sich sehr wenig oder gar nicht in kaltem, wenig in kochendem absoluten *Weingeist*, beim Erkalten gröſstentheils herausfallend. Löst sich sehr wenig in *Aether*.

Bromkern $C^{20}BrH^7$.

Bromnaphtalin.



$C^{20}BrH^7$.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 59, 216; *Ann. Pharm.* 12, 187; *Pogg.* 31, 320. — Ferner *Rev. scient.* 12, 195.

Bromnaphtalas, *Bronaphtas*, LAURENT. *Naphtylbromür*, KOLBE. *Gebromtes Naphtalin*, GERHARDT.

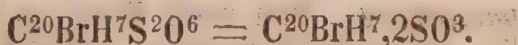
Bildung und Darstellung. Beim Zusammenbringen von Brom mit überschüssigem Naphtalin unter heftiger Einwirkung und Erwärmung neben Hydrobrom. Bei überschüssigem Brom bildet sich auch Bibromnaphtalin, vom Bromnaphtalin sehr schwierig zu trennen, da beide in Weingeist und Aether gleich löslich sind; bei der Destillation des rohen öligen Gemenges unter theilweiser Trennung gegen Ende übergehend.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Unzersetzt destillirbar. Das rohe Oel, ohne vorherige Reinigung, gab bei der Analyse: 50,90 Proc. Kohle und 2,95 Proc. Wasserstoff, LAURENT. Hiernach betrachtet LAURENT das rohe Oel als ein Gemenge von 1 At. Bromnaphtalin $C^{20}BrH^7$ und 1 At. Bibromnaphtalin $C^{20}Br^2H^6$.

Zersetzungen. 1. Wird durch *weingeistiges Kali* nicht angegriffen. — 2. *Brom* verwandelt es unter Entwicklung von Hydrobrom in Bibromnaphtalin und in andere bromhaltige Producte. — 3. *Chlor* bildet Hydrochlor-Bromchlornaphtalin und eine ölige brom- und chlorhaltende Verbindung. — 4. *Vitriolöl* verwandelt es in Bromnaphtalinschwefelsäure.

Gepaarte Verbindungen des Bromkerns $C^{20}BrH^7$.

Bromnaphtalinschwefelsäure.



$C^{20}BrH^7S^2O^6 = C^{20}BrH^7,2SO^3$.

LAURENT. *Compt. rend.* 21, 33; *Compt. chim.* 1849, 390; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 297. *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1849, 441.

Bromsulfonaphtalinsäure; Bromnaphtyldithionsäure; gebromte Sulfonaphtalinsäure.

Nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Bildung und Darstellung des Kalisalzes. Bromnaphtalin wird mit rauchendem Vitriolöl erwärmt bis zur Auflösung, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Kali neutralisirt. Man erhitzt zum Kochen, filtrirt von etwas unverändertem Bromnaphtalin ab und lässt erkalten, wäscht die sich abscheidende Krystallmasse auf dem Filter und löst in kochendem Weingeist. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in Krystallen ab.

Zersetzung. Durch kochende *Salpetersäure:* dampft man die Lösung des Kalisalzes damit zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und neutralisirt mit Kali, so scheidet sich ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Pulver aus, welches sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen entzündet und daher wahrscheinlich eine Nitroverbindung ist.

Bromnaphtalinschwefelsaures Kali. — Farblos, krystallisirt in Warzen.

			Laurent. Mittel.
$C^{20}BrH^6SO^2$	238,0	73,3	
KO,SO^3	87,2	26,7	25,95
$C^{20}BrKH^6,2SO^3$	325,2	100,0	

Bromnaphtalinschwefelsaures Kali erzeugt in nicht zu verdünntem *Chlorcalcium* weifsen Niederschlag; ebenso in *essigsaurem Bleioxyd.* Es fällt nicht *Magnesiasalze, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Quecksilber-* und *Silber-Salze.*

Bromnaphtalinschwefelsaurer Baryt. — Durch doppelte Zersetzung erhalten, scheidet er sich aus der warmen und wenig verdünnten Lösung als krystallischer Niederschlag ab.

			Laurent.
$C^{20}BrH^6,SO^2$	238,0	67,3	
BaO,SO^3	116,5	32,7	32,4
$C^{20}BrBaH^6,2SO^3$	354,5	100,0	

Bromkern $C^{20}Br^2H^6$.

Bibromnaphtalin.



$C^{20}Br^2H^6$.

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 59, 216; *Ann. Pharm.* 12, 187; *Pogg.* 31, 320. — Ferner *Rev. scient.* 12. 204.

Bromnaphtales, Bronaphtes, Laurent; *Dekahexylbromür,* Berzelius; *Bromnaphtylbromür,* Kolbe.

Bildung und Darstellung. Man setzt Brom so lange zu Naphtalin oder Bromnaphtalin als noch Hydrobrom entwickelt wird, löst die nach beendigter Reaction erstarrte Masse zur Reinigung in Weingeist und lässt krystallisiren. Entsteht auch beim Erhitzen von Laurent's erstem *Bromüre de Bronaphtine* neben freiem Brom und Tribromnaphtalin. Vergl. dieses VII, 32.

Eigenschaften. Weifse, geruchlose, lange Nadeln, deren Querschnitt ein Hexagon mit 2 sehr spitzen Winkeln ist. Schmilzt beim Erwärmen und gesteht beim Abkühlen bei 59° zur fasrigen Masse. Ohne Zersetzung flüchtig.

			Laurent.
20 C	120	41,95	42,17
6 H	6	2,12	2,25
2 Br	160	55,93	
$C^{20}H^6Br^2$	286	100,00	

Zersetzungen. 1. *Brennt* auf Platinblech in der Flamme einer Lampe mit rufsender Flamme, die verlöscht, sobald man die Lampe entfernt. — 2. *Chlor* ist in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erwärmen dagegen bildet es Quadrichlornaphtalin. — 3. Kalte *Salpetersäure* greift es nicht an; kochende zersetzt es. — 4. *Schwefel* löst sich in der Wärme darin auf, und beim Erkalten krystallisiren beide Körper getrennt. Erhitzt man so weit, dass das Gemenge der beiden Körper die Farbe des Broms annimmt, so bleibt es nun beim Erkalten auf 10° lange Zeit flüssig; erhitzt man endlich bis zum Sieden, so entwickeln sich Hydrobrom und Hydrothion, und es scheidet sich Kohle aus. — 5. *Vitriolöl* scheint auch in der Wärme ohne Einwirkung, schwärzt es aber etwas. *Rauchendes Vitriolöl* bildet Bibromnaphtalinschwefelsäure. — 6. *Kalium* zersetzt es bei gelindem Erwärmen etwas und bedeckt sich mit Bromkalium, bei starkem Erhitzen tritt plötzliche Zersetzung unter Lichtentwicklung und Abscheidung von Kohle ein. — 7. Wird von *Kalihydrat* nicht angegriffen.

Verbindungen. Unlöslich in *Wasser*; sehr löslich in *Weingeist* und in *Aether.*

Gepaarte Verbindungen des Bromkerns $C^{20}Br^2H^6$.

Bibromnaphtalinschwefelsäure.



$$C^{20}Br^2H^6S^2O^6 = C^{20}Br^2H^6,2SO^3.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 21, 33; *Compt. chim.* 1849, 390; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 297; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1849, 441.

Bibromnaphtyldithionsäure; zweifach-gebromte Sulfonaphtalinsäure.

Nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Bildung und Darstellung. Wird aus Bibromnaphtalin mit rauchendem Vitriolöl auf dieselbe Weise dargestellt, wie Bromnaphtalinschwefelsäure aus Bromnaphtalin. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Kali, erhitzt bis zum Sieden, filtrirt von dem nicht angegriffenen Bibromnaphtalin ab und lässt durch Erkalten krystallisiren. Das so erhaltene *bibromnaphtalinschwefelsaure Kali* wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Kalisalz.			LAURENT.
$C^{20}Br^2H^5SO^2$	317	78,4	
KO,SO^3	87,2	21,6	21,5
$C^{20}Br^2KH^5,2SO^3$	404,2	100,0	

Bibromnaphtalinschwefelsaurer Baryt. — Wird durch Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit einer sehr verdünnten und kochenden Lösung von Chlorbarium erhalten. Scheidet sich beim Erkalten als flockiger, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag aus.

			LAURENT.
$C^{20}Br^2H^5SO^2$	317	73,2	
BaO,SO^3	116,5	26,8	26,6
$C^{20}Br^2BaH^5,2SO^3$	433,5	100,0	

Bromkern $C^{20}Br^{3}H^{5}$.

Tribromnaphtalin.



$C^{20}Br^{3}H^{5}$.

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 213; 13, 95.

Bromnaphtalise, Bronaphtise. LAURENT. *Bibromnaphtylbromur.*

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt Bibromnaphtalin mit überschüssigem Brom. — 2. Man erhitzt LAURENT's erstes *Bromure de Bronaphtine* in einer Retorte, wo unter Entwicklung von Brom krystallisches Gemenge von Bi- und Tribromnaphtalin übergeht, das durch Umkrystallisiren aus Aether getrennt wird. Bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt zuerst das Tribromnaphtalin, aber gemengt mit Bibromnaphtalin.

Eigenschaften. Feine gelbe Nadeln; schmilzt gegen 60° und erstarrt dann zuweilen erst bei gewöhnlicher Temperatur.

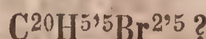
			LAURENT.
20 C	120	32,87	34,30
5 H	5	1,37	1,46
3 Br	240	65,76	
$C^{20}Br^{3}H^{5}$	365	100,00	

Hielt noch etwas Bibromnaphtalin beigemengt.

Sehr wenig löslich in *Weingeist,* ziemlich leicht in *Aether.*

Anhang zum Tribromnaphtalin.

Bronaphtine.



$C^{20}H^{5,5}Br^{2,5}$?

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 204.

Bildung und Darstellung. Neben mehreren anderen Producten durch Uebergiefsen von Bibromnaphtalin mit Brom. Das Gemenge wird mit wenig Aether ausgezogen und durch freiwilliges Verdunsten die Verbindung krystallisirt erhalten.

Eigenschaften. Mikroscopische, zu etwas strahligen Schuppen vereinigte Nadeln, undurchsichtig, weifs. Schmilzt bei 48°; unzersetzt flüchtig.

			LAURENT.
20 C	120	37,40	38,17
5,5 H	5,5	1,75	1,82
2,5 Br	200	60,85	
$C^{20}Br^{2,5}H^{5,5}$	325,5	100,00	

Erstes Bromure de Bronaphtine LAURENT's.



$C^{20}H^{5,5}Br^{2,5},Br^{4}$.

LAURENT. *Rev. scient.* 13, 95.

Bildung und Darstellung. Man setzt Bibromnaphtalin mit überschüssigem Brom dem Sonnenlichte aus. Es entwickelt sich Hydrobrom, und nach 1 bis

2 Tagen setzt sich eine Krystallmasse ab, welche entweder nur aus dem Bromür besteht, oder auch zugleich die Verbindung $C^{20}Br^5H^3,2HBr$ beigemengt enthält. Hat man genug Brom angewendet, so krystallisirt das Bromür in Säulen, die sich mit der Zange auslesen lassen. Sollte sich zugleich die Verbindung $C^{20}Br^5H^3,2HBr$ gebildet haben, so müsste man das Gemenge nach mehrmaligem Waschen mit Aether pulvern und in Aether lösen, die Lösung langsam verdunsten lassen und die neuen Krystalle auslesen.

Eigenschaften Grade rhombische Säulen: Fig. 65, i:t = 115°30′; u′:t = 109°; u′:u = 142°.

			LAURENT.
20 C	120	18,59	19,40
5,5 H	5,5	0,85	0,88
6,5 Br	520	80,56	
$C^{20}H^{5,5}Br^{6,5}$	645,5	100,00	

Ist nach v. FEHLING (*Handwörterb.* 5, 456) ein Gemenge von $C^{20}Br^4H^4,2HBr$ und $C^{20}Br^5H^3,2HBr$.

Zersetzt sich bei der *Destillation*, entwickelt Brom und lässt ein Gemenge von Bi- und Tribromnaphtalin übergehen. LAURENT.

Zweites Bromure de Bronaphtine LAURENT's.



$C^{20}H^{5,5}Br^{2,5},Br^4$.

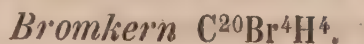
LAURENT. *Rev. scient.* 13, 97.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt Bibromnaphtalin mit überschüssigem Brom und stellt es unter öfterem Erhitzen 2 Tage lang hin. Es entsteht ein in Aether sehr wenig löslicher Körper, welcher dieselbe Zusammensetzung zu haben scheint wie das erste Bromure de Bronaphtine, aber in anderer Form krystallisirt.

Schiefe rectanguläre Säulen: m:t = 90°; y:t = 90°; y:m = 127°. Bisweilen sind die Ecken y, m, t abgestumpft durch Flächen a, welche alle übrigen verdrängen. a:m = 130°: a:t = 120°.

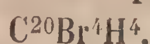
LAURENT's Analyse ergab 18,94 Proc. C, und 0,86 Proc. H.

Entwickelt beim *Erhitzen* Brom und wenig Hydrobrom und lässt ein Oel, welches beim Erkalten zu Nadeln gesteht.



Bromkern $C^{20}Br^4H^4$.

Quadribromnaphtalin.



$C^{20}Br^4H^4$.

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 221.

Bronaphtose, LAURENT. *Tribromnaphtylbromür.*

Bildung und Darstellung. Durch Destillation des Bromürs, $C^{20}Br^4H^4,2HBr$. Es entwickelt sich Hydrobrom, wenig Brom und es destillirt eine weifse Substanz, die ein Gemenge von Quadribromnaphtalin mit einer zweiten Substanz ist. Zur Trennung wäscht man mit Aether, erwärmt mit Aether in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade auf 100° und trennt nach dem Erkalten durch Auslesen das in kurzen glänzenden Säulen krystallisirende Quadribromnaphtalin von den sehr feinen Nadeln der beigemengten Substanz.

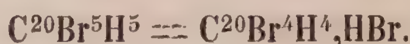
Eigenschaften. Schiefe Säulen mit schiefer Basis, vollkommen ähnlich dem Quadrichlornaphtalin b; Neigung der Seitenkanten = 101°30′; Neigung der Basis zu einer jeden Seite = 101°30′ bis 102°. Unzersetzt flüchtig.

	Säulen.		Laurent. Mittel.
20 C	120	27,45	27,17
4 H	4	0,91	0,93
4 Br	320	71,64	
$C^{20}Br^4H^4$	444	100,00	

Kalihydrat ist ohne alle Einwirkung. Wenig löslich in *Weingeist* und in *Aether*.

Die das Quadribromnaphtalin begleitende, in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung ist wahrscheinlich dem *Quadribromnaphtalin* isomer. Die Winkel der Nadeln sind 120°, die Krystalle sehr elastisch, zerbrechlich und in Aether sehr wenig löslich. Laurent.

Hydrobrom-Quadribromnaphtalin.



$C^{20}Br^5H^5 = C^{20}Br^4H^4,HBr$.

Laurent. *Rev. scient.* 13, 94.

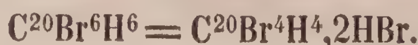
Sousbromure de bronaphtise. Laurent. *Dreifach-gebromtes Naphtalinbromür.* Gerhardt.

Bildung. Entsteht bisweilen neben der Verbindung $C^{20}Br^4H^4,2HBr$, bei Behandlung des Bibromnaphtalins mit Brom. Zur Trennung wird das Gemenge beider mit Aether gekocht, worin sich das Bromür $C^{20}Br^4H^4,HBr$ vorzugsweise löst und bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung in mikroscopischen Nadeln abscheidet.

	Nadeln.		Laurent.
20 C	120	22,85	23,61
5 H	5	0,95	1,00
5 Br	400	76,20	
$C^{20}Br^4H^4,HBr$	525	100,00	

Zersetzt sich bei der *Destillation;* entwickelt Brom mit wenig Hydrobrom, und liefert krystallisirendes Sublimat, das sich sehr wenig in Aether löst. (Quadribromnaphtalin?)

Zweifach-Hydrobrom-Quadribromnaphtalin.



$C^{20}Br^6H^6 = C^{20}Br^4H^4,2HBr$.

Laurent. *Rev. scient.* 13, 94.

Bronaphtesbromür. Dekahexylisuperbromid.

Bildung und Darstellung. Man übergiefst Naphtalin oder Bibromnaphtalin mit Brom. Bisweilen setzt sich nach einigen Stunden ein weifses Pulver ab, welches man mit Aether wäscht.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der Lösung in kochendem Aether bei freiwilligem Verdunsten in mikroscopischen rhombischen Tafeln.

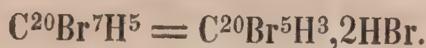
	Tafeln.		Laurent.
20 C	120	19,80	20,49
6 H	6	0,99	1,01
6 Br	480	79,21	
$C^{20}Br^4H^4,2HBr$	606	100,00	

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich bei der *Destillation* in Hydrobrom, wenig Brom und in Quadribromnaphtalin, welches sich dabei im Halse der Retorte ansetzt. — 2. Wird durch *weingeistiges Kali* sehr schwierig zersetzt unter Bildung von Bromkalium.

Löst sich sehr wenig in kochendem *Aether*.

Bromkern $C^{20}Br^5H^3$.

Zweifach-Hydrobrom-Fünffach-Bromnaphtalin.



$C^{20}Br^7H^5 = C^{20}Br^5H^3,2HBr$.

LAURENT. *Rev. scient.* 13, 579.

Bronaphtisbromür, LAURENT. *Quadribromnaphtylbromür - Bibromwasserstoff.* KOLBE.

Bildung und Darstellung. Durch anhaltende Einwirkung von Brom auf Bibromnaphtalin oder Naphtalin in der Wärme und zuletzt im Sonnenlichte. Man krystallisirt aus Aether um, und sucht die Krystalle mit der Pincette aus.

Eigenschaften. Krystallisirt in Säulen des ein- und eingliedrigen Systems, sehr nahe solchen des zwei- und eingliedrigen; ähnlich Fig. 112, nebst Flächen a; u : u = 110°; i : h rechts = 132°, links = 130°30′; i : a links = 120°; i : u = 105°.

		Säulen.	LAURENT.
20 C	120	17,81	18,01
5 H	5	2,60	2,75
7 Br	560	81,45	
$C^{20}Br^5H^3,2HBr$	685	100,00	

Wird bei der *Destillation* unter Entwicklung von Brom und Bildung eines andern nicht untersuchten Productes zersetzt.

Sehr wenig löslich in *Aether*.

Chlorkern $C^{20}ClH^7$.

Chlornaphtalin.



$C^{20}ClH^7$.

LAURENT, *Ann. Chim. Phys.* 59, 196; Ausz. *Ann. Pharm.* 8, 8; *Berz. Jahresber.* 16, 350. — *Rev. scient.* 13, 78 u. 92. — ZININ. *J. pr. Chem.* 33, 36.

Chlornaphtalas, Chlornaphtas, LAURENT. *Ikodekaté serylchlorür*, BERZELIUS. *Chlornaphtalin, gechlortes Naphtalin*, GERHARDT. *Chlornaphtalid*, MITSCHERLICH. a-*Chlornaphtalid*, LÖWIG.

Bildung und Darstellung. 1. Man destillirt Hydrochlor-Chlornaphtalin wiederholt über Kalkhydrat. 2. Man kocht Hydrochlor-Chlornaphtalin mit weingeistigem Kali, scheidet durch Zusatz von Wasser die ölige Verbindung ab und reinigt sie durch Destillation. LAURENT.

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges Oel, verbrennlich; destillirt ohne Zersetzung.

	Oel.		LAURENT. Mittel.
20 C	120	73,84	72,75
7 H	7	4,31	4,00
Cl	35,5	21,85	
$C^{20}ClH^{7}$	162,5	100,00	

Zersetzungen. 1. Wird durch Erhitzen mit *Vitriolöl* in Chlornaphtalinschwefelsäure verwandelt, ZININ, wird nicht davon angegriffen, LAURENT. — 2. *Brom* zersetzt es unter heftigem Aufbrausen, Entwicklung von Hydrobrom und Bildung von Zweifach-Hydrobrom-Tribromchlornaphtalin $= C^{20}Br^{3}ClH^{4},2HBr$. — 3. *Chlor* verwandelt es in ein eigenthümliches Oel, welches durch Kalihydrat in a Trichlornaphtalin übergeführt wird. Läfst man das Chlor in der Wärme einwirken, so entsteht sogleich Tri- oder Quadrichlornaphtalin. — 4. Wird durch *Kalihydrat* nicht angegriffen. LAURENT.

Gepaarte Verbindungen des Chlorkerns $C^{20}ClH^{7}$.

Chlornaphtalinschwefelsäure.

$C^{20}ClH^{7},2SO^{3}$.

ZININ. *J. pr. Chem.* 33, 36.

Chlorsulfonaphtalinsäure, *Chlornaphtalasunterschwefelsäure*, LAURENT. *Gechlorte Sulfonaphtalinsäure*, GERHARDT.

Bildung und Darstellung. Man mengt 1 Maafs gereinigtes Chlornaphtalin mit 2 Maafs Vitriolöl und erwärmt das Gemisch $^{1}/_{4}$ Stunde lang im Oelbade auf 140°. Man erhält eine durchsichtige, bräunliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen unverändert bleibt, aber nach Zusatz einiger Tropfen Wasser zu einer weifsen butterartigen krystallischen Masse erstarrt. Diese wird auf einen Ziegelstein gebracht, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen. ZININ. Dieselbe Säure erhält man wahrscheinlich auch durch Behandlung von Hydrochlor-Chlornaphtalin mit rauchendem Vitriolöl, wobei sich Salzsäuregas entwickelt, LAURENT.

Eigenschaften. Schmilzt beim Erhitzen zur bräunlichen Flüssigkeit, zersetzt sich dann unter Verbreitung eines naphtalinartigen Geruches.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser*.

Bildet mit Basen meist lösliche *Salze;* mit Ammoniak eine weifse, leicht lösliche, unkrystallische Masse, mit Kali ein mattes, weifses, in Wasser und Weingeist ziemlich schwer lösliches Pulver, welches bei ZININ's Analyse 16,71 Proc. KO gab (die Formel $C^{20}ClH^{6}K,2SO^{3}$ verlangt 16,8 Proc. KO).

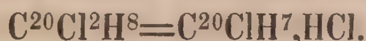
Chlornaphtalinschwefelsaurer Baryt. — Mattweifse, mikroscopische Nadeln, schwer löslich.

			ZININ. Bei 150°
20 C	120	38,69	38,77
6 H	6	1,9	2,13
Cl	35,5	11,46	11,18
BaO	76,6	24,69	25,65
5 O	40	12,90	11,96
2 S	32	10,32	10,31
$C^{20}ClH^{6}Ba,2SO^{3}$	310,1	100,00	100,00

Das *chlornaphtalinschwefelsaure Kupferoxydul* ist ein weifser flockiger Niederschlag, das *Kupferoxydsalz* bläulich und leicht löslich, das *Bleisalz* ein weifses, fast unlösliches Pulver, das *Silbersalz* ein weifser, käsiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag, der sich schon bei 100° zersetzt.

Chlornaphtalinschwefelsäure löst sich leicht in *Weingeist.*

Hydrochlor-Chlornaphtalin.



$C^{20}Cl^2H^8 = C^{20}ClH^7,HCl.$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 52, 275. — *Ann. Chim. Phys.* 59, 196; *Ann. Pharm.* 8, 8; *Pogg.* 29, 77; Ausz. *Berz. Jahresber.* 16, 350. — *Rev. scient.* 13, 76.

Salzsaures Chlornaphtalas oder *Chlonaphtas*, LAURENT. *Doppelt-Chlornaphtalin*, BERZELIUS. *Naphtalidchlorür*, MITSCHERLICH. *Naphtylchlorürchlorwasserstoff*, KOLBE. *Naphtalinchlorür*, GERHARDT.

Bildung. Ist das erste Product der Einwirkung von Chlorgas auf Naphtalin.

Darstellung. 1. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Chlorgas über Naphtalin, so findet augenblicklich heftige Einwirkung statt; das Naphtalin schmilzt und sublimirt zum Theil, wenn der Chlorgasstrom rasch ist, als festes $C^{20}Cl^2H^6,2HCl$, während gleichzeitig Hydrochlor frei wird. Die Masse verdickt sich allmählich, indem sich eine körnige Substanz absetzt, und nimmt nach einiger Zeit die Consistenz von erstarrtem Olivenöl an. Dasselbe Product entsteht, wenn man bei Darstellung des Naphtalins nach VII, 4 zu lange Zeit Chlor in den Theer leitet. Wenn nicht alles Naphtalin angegriffen ist, so muss die Masse gelinde bis zum Schmelzen erwärmt und noch länger mit Chlor behandelt werden. Die Masse besteht nach beendigter Einwirkung aus festem und flüssigem Hydrochlor-Chlornaphtalin; sie wird in einem Glasrohr mit Aether zusammengeschüttelt, decanthirt und 3—4mal in derselben Weise behandelt, dann filtrirt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden der Destillation unterworfen, um den gröfsten Theil des Aethers zu entfernen, der noch etwas Aether haltende Rückstand längere Zeit auf —10° erkältet, so lange sich noch festes Chlorür abscheidet. Man hebt nun mit einer Pipette das ölige Chlorür von dem Auskrystallisirten ab und verdunstet den anhängenden Aether in gelinder Wärme. Das so erhaltene flüssige Chlorür enthält jedoch immer noch etwas von dem festen. LAURENT. (*Ann. Chim. Phys.* 52, 275.)

2. *Besser als* 1. Man leitet Chlor über Naphtalin, bis die entstehende ölige Verbindung, die sich bei der Reaction erhitzt hatte, anfängt, eine weifse körnige Masse abzusetzen. Die entstandene ölige Flüssigkeit ist ein Gemenge von Naphtalin, dem Oel $C^{20}ClH^7,HCl$ und den Krystallen $C^{20}Cl^2H^6,2HCl$. (Wollte man alles Naphtalin umwandeln, so würde man Gefahr laufen, die beiden Chlorverbindungen in neue zu verwandeln, welche viel Aehnlichkeit mit ihnen haben.) Um das Naphtalin zum Theil zu entfernen, erhitzt man das Gemenge lange Zeit in einer Schale auf 50° bis 60°, darauf löst man in Aether und kühlt längere Zeit auf —10° ab. Die rückständige ätherische Lösung wird mit Weingeist gemischt und in einem offenen Glase der Luft ausgesetzt, bis sich 2 Fünftel des Oeles ausgeschieden haben; diese enthalten das feste Chlorür. Das 3. Fünftel wird für sich aufgesammelt; es ist das ölige Chlorür vollständig rein, während in den noch gelösten 2 Fünfteln Naphtalin enthalten ist. LAURENT. (*Ann. Chim. Phys.* 59, 196.)

Eigenschaften. Blassgelbes Oel; schwerer als Wasser, riecht dem festen 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin $C^{20}Cl^2H^6,2HCl$ ähnlich.

	Oel.		Laurent. früher.	Laurent. später.
20 C	120	60,30	61,435	60,60
8 H	8	4,02	3,525	3,60
2 Cl	71	35,68		
$C^{20}ClH^{7}$,HCl	199	100,00		

Zersetzungen. 1. Läfst sich nicht für sich *entzünden*, sondern mufs mit verbrennlichen Körpern, Papier oder Holz, gemengt sein, dann ist die Flamme grüngesäumt und rufsend. — 2. Zersetzt sich bei der *Destillation* theilweise unter Entweichen von Salzsäuregas und Blidung von Chlornaphtalin $C^{20}ClH^{7}$. Wird durch 6malige Destillation, wobei jedesmal wenig Salzsäure entweicht, in ein farbloses Oel verwandelt; dieses hat die Zusammensetzung eines Souschlorate, hält 67,81 Proc. Kohle und 3,86 Proc. Wasserstoff, also vielleicht 2($C^{20}ClH^{7}$),HCl; ist aber vielleicht kein reines Product, und kann durch Destillation noch ebensoviel Hydrochlor abgeben, als es schon verloren hat. Laurent. — 3. *Kalium* zersetzt es selbst beim Kochen sehr langsam in Chlorkalium und ein Oel, wesshalb Laurent früher (*Ann. Chim. Phys.* 52, 275) glaubte, es werde nicht zersetzt, und die Bildung von Chlorkalium rühre nur von der Zersetzung des beigemengten festen Chlorürs her. Laurent. — 4. Ueber *Kalistücken* destillirt gibt es Hydrochlor ab; die Zersetzung ist vollständiger als bei der Destillation für sich, es bildet sich Chlorkalium und man erhält Chlornaphtalin als Destillat. Zur vollständigen Zerlegung aber ist eine 3- bis 4malige Destillation über Kalistücken erforderlich. Laurent. (*Ann. Chim. Phys.* 59, 196.) Weingeistiges Kali zersetzt es leicht und vollständig in Chlorkalium und Chlornaphtalin, Laurent (*Rev. scient.* 13, 76). — 5. Wird durch *Brom* in Chlorenbronaphtone B (?) verwandelt. — 6. *Chlor* verwandelt es langsam in das feste $C^{20}Cl^{2}H^{6}$,2HCl, in der Wärme bildet sich dagegen Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin. Letzteres entsteht dabei in zwei isomeren Modificationen. $C^{20}ClH^{7}$,HCl + Cl^{4} = ClH + $C^{20}Cl^{3}H^{5}$,2HCl. Erhitzt man bei der Einwirkung des Chlorgases zu stark, so entsteht auch Trichlornaphtalin A oder die Zersetzungsproducte des letztern durch Chlor. Laurent.

7. *Salpetersäure* verwandelt es langsam in eine gelbe, klebrige und zähe Masse. — 8. Löst sich in heifsem *rauchenden Vitriolöl* unter Entwicklung von Salzsäuregas; die entstandene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, gibt ein schwer lösliches Salz. Laurent.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. Leicht löslich in *Weingeist;* mehr noch und nach allen Verhältnissen in *Aether*.

Chlorkern $C^{20}Cl^{2}H^{6}$.

Bichlornaphtalin.

$C^{20}Cl^{2}H^{6}$.

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 59, 196; Ausz. *Ann. Pharm.* 8, 8; *Berz. Jahresber.* 16, 350. Ferner *Compt. rend.* 21, 35. — *Rev. scient.* 12, 196. — *Compt. chim.* 1850, 1 u. 7; Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 399.

Chlornaphtales, *Chlornaphtes*, Laurent. *Dekahexylchlorür*, Berzelius. *Naphtalidchlorid*, Mitscherlich. *Zweifach-gechlortes Naphtalin*, Gerhardt. *Chlornaphtylchlorür,* Kolbe.

Bildung. *Existirt nach* LAURENT *in 7 verschiedenen Modificationen.* Entsteht 1. aus dem α-Hydrochlor-Bichlornaphtalin: a. durch *Destillation* in den Modificationen A, C, F und X. — b. Durch Zersetzung mit *Kali* in den Modificationen E und AD. — c. Durch *weingeistiges Ammoniak* in der Modification C. — Entsteht 2. aus dem β-Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin: a) durch *Destillation* in der Modification C. — b. durch Zersetzung mit *Kali* in der Modification F neben einem Oel. — Entsteht 3. in der Modification G durch Behandeln von Binitronaphtalin mit Chlor.

Hauptkennzeichen der Bichlornaphtaline. LAURENT (*Rev. scient.* 12, 203):

	A	C	AD	E	F	X	Y
Form . . .	Flüssig.	Nadeln von 112° 30′	Nadeln von 122°.	Nadeln von 94°.	Tafeln von 103°.	Flüssig.	Sublimirte Blättchen.
Schmelzpunct	—	50°.	28° bis 30°.	31°.	101°.	—	
Chlor bildet .	Oeliges A-2-fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin, das durch Kali in A-Quadrichlornaphtalin verwandelt wird.	2fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin C.	Trichlornaphtalin AC.	—	Blättchen von Chlonaphtone.	Oeliges X-2-fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin, das durch Kali in E-Quadrichlornaphtalin verwandelt wird.	
Brom bildet .	—	2fach-Hydrobrom-Bibrombichlornaphtalin.	Brombichlornaphtalin A.	—	Bibrom-Bichlornaphtalin B.	Ein Oel.	

a) *Isomere Bichlornaphtaline, welche durch Destillation von* $\alpha C^{20}Cl^2H^6$, 2HCl *entstehen.*

1. *Modification* C. 1. Durch Destillation von $\alpha C^{20}Cl^2H^6,2HCl$ unter Entwicklung von Salzsäuregas. Man erhält es gemengt mit einem eigenthümlichen Oele (um so mehr, je schneller man destillirte) und unzersetztem Chlorür, wesshalb die Destillation zu wiederholen ist, um dieses vollständig zu zersetzen. Das Product wird zwischen Fliefspapier abgepresst, bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeist gelöst und durch Abkühlen auf — 5° bis — 10° krystallisirt. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 59, 196). — 2. Das ölige Destillat des $\alpha\ C^{20}Cl^2H^6,2HCl$ setzt in verschieden langer Zeit meist zuerst rhombische Tafeln des F-Bichlornaphtalins ab, von denen man das Oel decanthirt, worauf C in Nadeln krystallisirt. Das ebenfalls und in sehr veränderlichen Mengen vorhandene X-Bichlornaphtalin entfernt man mit der Pipette bei erheblichern Mengen, aufserdem presst man zwischen Fliefspapier aus, löst in Weingeist und Aether (vortheilhafter in letzterm, wenn noch rhombische Tafeln eingemengt sind) und überlässt dem freiwilligen Verdunsten in einem flachen Kolben. Sobald aller Aether, nicht aber die kleine Menge Weingeist verdunstet ist, bringt man auf Papier und liest die etwa vorhandenen rhombischen Tafeln mit der Zange aus. LAURENT.

3. Man setzt Naphtalin allmählich zu im Kolben erhitztem Chlorschwefel (welchem?), wobei Salzsäuregas entweicht, fügt nach beendigter Einwirkung Wasser und Ammoniak zu, wo braunes weiches Gemenge von Schwefel und einer, krystallisirbaren Materie entsteht, aus dem kochender Weingeist C-Bichlornaphtalin auszieht, welches beim Erkalten krystallisirt. LAURENT.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in langen durchsichtigen Nadeln von rhombischem Querschnitt (von 111 bis 112°) und durch sehr spitze Pyramiden beendigt. Gewöhnlich sind zwei solcher Säulen der Länge nach zusammengewachsen, so dass Hemitrophien entstehen, ähnlich denen des Sphens. Die aus Aether erhaltenen Krystalle sind, obgleich ziemlich grofs, doch sehr unregelmäfsig. Schmilzt bei etwa 51° zum farblosen Oel, das bei 44° zur fasrigen Masse erstarrt. Unzersetzt destillirbar. Geruchlos und geschmacklos.

			LAURENT. Mittel. a.	b.
	Nadeln.			
20 C	120	60,87	61,62	60,73
6 H	6	3,04	2,90	2,96
2 Cl	71	36,09		
$C^{20}Cl^2H^6$	197	100,00		

b nach 3 dargestellt.

Zersetzungen. 1. *Chlor* bildet bei gewöhnlicher Temperatur Zweifach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin; in der Wärme hauptsächlich die Modificationen b und c des Quadrichlornaphtalins. — 2. *Brom* bildet bei gewöhnlicher Temperatur Zweifach-Hydrobrom-Bibrombichlornaphtalin. — 3. *Salpetersäure, Salzsäure* und *Vitriolöl* sind ohne Einwirkung. LAURENT. Rauchendes Vitriolöl löst es in der Wärme unter Bildung von Bichlornaphtalinschwefelsäure auf. ZININ (*J. pr. Chem.* 33, 37). — 4. *Kalium* greift es in der Kälte nicht an, aber zersetzt es bei 30 bis 40° unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle. — 5. Auch sehr concentrirte *Kalilösung* greift es selbst beim Kochen nicht an.

Unlöslich in *Wasser;* sehr löslich in *Weingeist* und *Aether*.

2. *Modification* F. Ist nach LAURENT in dem öligen Destillate des Chlorürs $\alpha C^{20}Cl^2H^6,2HCl$ enthalten (s. Modification C; Darstellung 2, VII, 39). Man decanthirt das über den rhombischen Tafeln befindliche Oel, löst die Krystalle in Aether und stellt die Lösung in einem Kolben mit flachem Boden zur sehr langsamen Verdunstung hin. Nach 2 bis 3 Tagen bilden sich schöne rhombische Tafeln, die mit einigen Nadelgruppen von C gemengt sind; letztere entfernt man zuerst durch Auslesen möglichst, dann durch Waschen mit Aether, der die Tafeln weniger leicht löst als die Nadeln, und krystallisirt die Tafeln endlich 1- bis 2mal aus Aether um. LAURENT.

Eigenschaften. Farblose, geruchlose rhombische Tafeln, deren Winkel 77° und 103° betragen. Schmilzt bei 101° und erstarrt beim Erkalten zu einer schuppigen Masse. Unzersetzt destillirbar.

			LAURENT.
20 C	120	60,85	60,45
6 H	6	3,05	3,08
2 Cl	71	36,10	
$C^{20}Cl^2H^6$	197	100,00	

Zersetzungen. 1. Wird nicht durch *weingeistiges Kali* angegriffen. — 2. *Brom* verwandelt es in Bibrom-Bichlornaphtalin b. — 3. *Chlor* bildet ein Substitutionsproduct. — 4. Rauchendes *Vitriolöl* löst es in der Wärme, die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

3. *Modification* X. Entsteht durch Destillation von $\alpha\, C^{20}Cl^2H^6$, 2HCl neben den beiden vorigen Modificationen C und F und ist das von diesen decanthirte Oel. Nach LAURENT bildet sich um so mehr von dem Oel, je schneller die Destillation betrieben wird; er gibt aber nicht an, wie diese flüssige Modification X von der 4. gleichfalls bei der Destillation entstehenden und öligen Modification A zu trennen sei, CARIUS. Das Destillat erstarrt zuweilen beim Erkalten nicht, oder wird nur wenig fest. Zur Reinigung löst man das decanthirte Oel in Weingeist, erkältet die Lösung auf — 8 bis — 10°, trennt durch Abgiefsen von den noch ausgeschiedenen Krystallen und fällt das Oel aus der Lösung durch Zusatz von Wasser. LAURENT.

Eigenschaften. Unverändert destillirbar. Hält 60,5 Proc. Kohle und 3,0 Proc. Wasserstoff. LAURENT.

Wird durch *Chlor* in öliges X-2fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin verwandelt. — Wird durch *weingeistiges Kali* nicht zersetzt.

4. *Modification* A. Durch Destillation des Chlorürs $\alpha C^{20}Cl^2H^6$, 2HCl, welche man 4- bis 5mal wiederholt, wodurch die Modification C ganz zerstört wird.

Eigenschaften. Oel, das durch Destillation nicht verändert wird, 60,5 Proc. C und 3,2 Proc. H hält. LAURENT.

Wird durch *Chlor* in öliges A-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin verwandelt. — Wird durch *Kalihydrat* nicht verändert.

b. *Isomere Bichlornaphtaline*, aus dem α Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin durch Zersetzung mit weingeistigem Kali entstehend.

5. *Modification* AD. — *Parachloronaphtalose.* LAURENT. Man kocht α-2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin im langhalsigen Kolben 1 Stunde mit concentrirtem weingeistigen Kali unter Zurückfliefsen des Verdunsteten, fällt mit Wasser, kocht das ausgeschiedene Oel von Neuem mit weingeistigem Kali in derselben Weise, scheidet es durch Wasser aus, befreit es durch Waschen mit Wasser von anhängendem Kali, Chlorkalium und Weingeist und trocknet es endlich. Das so erhaltene farblose oder schwach gelbliche Oel erstarrt allmählich zur weifsen perlglänzenden Masse, die man durch Pressen zwischen Fliefspapier von anhängendem Oel befreit, dann in Aetherweingeist löst, durch Erkälten der Lösung auf — 5 bis — 10° krystallisirt erhält, von der Mutterlauge trennt und trocknet. Die Krystalle können zuweilen noch 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin enthalten; dann setzt die ätherische Lösung bei langsamem Verdunsten dieses zuerst in rhombischen, weniger leicht schmelzbaren und in Aether weniger löslichen Blättchen ab. LAURENT.

Eigenschaften. Farblose, spitze Blättchen, oder ziemlich lange rhombische Nadeln von 122°, LAURENT (*Rev. scient.* 13, 72). Schmilzt bei 28 bis 30°; erstarrt aber erst wieder bei 18 bis 20° zu einer perlglänzenden, nicht fasrigen Masse. Ohne Zersetzung flüchtig. Geruchlos.

Nadeln oder Blätter.			Laurent.
20 C	120	60,87	61,35
6 H	6	3,04	2,90
2 Cl	71	36,09	
$C^{20}Cl^2H^6$	179	100,00	

Zersetzungen. 1. *Säuren* sind ohne Einwirkung darauf. — 2. Rauchendes *Vitriolöl* verhält sich gegen diese Verbindung ebenso wie gegen das isomere C-Bichlornaphtalin. — 3. *Chlor* bildet in der Wärme Trichlornaphtalin AC. — 4. *Brom* bildet unter Entwicklung von Hydrobrom Brom-Bichlornaphtalin A. — 5. *Kalium* zersetzt es bei 40 bis 50° unter Lichtentwicklung und Abscheidung von Kohle. — 6. *Kalihydrat* ist ohne Einwirkung.

Unlöslich in *Wasser;* sehr löslich in *Weingeist* und in *Aether*.

6. *Modification* E. Findet sich in der weingeistigen Mutterlauge, aus welcher AD durch Abkühlung auskrystallisirt ist, vergl. VII, 41, und wird durch freiwilliges Verdunsten erhalten.

Eigenschaften. Sehr deutliche und glänzende 6seitige Säulen von 94°, gröfser als die von AD. Schmilzt bei 31°, destillirt unverändert. Laurent fand 60,76 Proc. Kohle und 3,06 Proc. Wasserstoff.

Zersetzungen. 1. *Brom* entwickelt daraus Hydrobrom. — 2. Verhält sich gegen *Vitriolöl* wie die übrigen Modificationen der Bichlornaphtaline. — 3. Wird durch *Kalihydrat* nicht verändert.

c) *Bichlornaphtalin aus Binitronaphtalin* durch Behandlung mit Chlorgas entstehend.

7. *Modification* Y. Man leitet durch geschmolzenes Binitronaphtalin Chlorgas. Erhitzt man dabei nicht über den Schmelzpunct des Binitronaphtalins und zersetzt nicht alles, so erhält man ein Gemenge von unzersetztem Binitronaphtalin, öligem Hydrochlor-Trichlornaphtalin und Bichlornaphtalin Y, während sich salpetrige Dämpfe entwickeln. Bei mehr Chlor und höherer Temperatur wird Trichlornaphtalin A gebildet. Man entfernt zuerst mit wenig Aether das ölige Chlorür, zieht dann aus dem Rückstande durch mehr Aether das Bichlornaphtalin aus (das Binitronaphtalin bleibt dabei zurück) und reinigt es durch 1- bis 2maliges Umkrystallisiren; endlich sublimirt oder destillirt man es. Laurent (*Rev. scient.* 12, 202).

Eigenschaften. Bildet sublimirt weifse, nicht bestimmbare Nadeln. Um schöne sublimirte Schuppen zu erhalten, bringt man es in einem Schälchen auf ein bis 100° erwärmtes Sandbad und bedeckt das Ganze mit einer niedrigen Glasglocke. Schmilzt bei 35° und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Laurent fand 60,45 Proc. Kohle und 3,03 Proc. Wasserstoff.

Ist unter allen Modificationen des Bichlornaphtalins am schwersten in *Weingeist* und *Aether* löslich.

Gepaarte Verbindungen des Chlorkerns $C^{20}Cl^2H^6$.

Bichlornaphtalinschwefelsäure.



$$C^{20}Cl^2H^6S^2O^6 = C^{20}Cl^2H^6,2SO^3$$

Zinin. *J. pr. Chem.* 33, 37.

Dichlorsulfonaphtalinsäure. Chlornaphtales-Unterschwefelsäure, Lau-

LAURENT. *Bichlornaphthyldithionsäure*, KOLBE. *Zweifach-gechlorte Sulfonaphtalinsäure*, GERHARDT.

Vitriolöl wirkt auf Bichlornaphtalin wie auf Chlornaphtalin, und bildet damit eine weifse butterartige Säure, etwas consistenter als die Chlornaphtalinschwefelsäure. ZININ.

Das *Ammoniaksalz* ist sehr leicht löslich.

Das *Kalisalz* bildet fettglänzende kleine Nadeln, schwer löslich. Hält 14,74 Proc. KO.

Barytsalz. — Weifse, fettglänzende, kleine Nadeln; schwer löslich.

			ZININ, bei 150°
20 C	120	34,82	34,85
5 H	5	1,46	1,50
2 Cl	71	20,60	20,57
BaO	76,6	22,20	22,07
5 O	40	11,63	11,42
2 S	32	9,29	9,59
$C^{20}Cl^{2}H^{5}Ba,2SO^{3}$	344,6	100,00	100,00

Silbersalz. — Weifse, glänzende Blättchen, schwer löslich. ZININ fand 29,89 Proc. Silberoxyd; die Rechnung verlangt 30,23 Proc.

Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin.



$$C^{20}H^{8}Cl^{4} = C^{20}Cl^{2}H^{6},2HCl.$$

DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 50, 182.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 52, 275. 59, 196; ferner *Rev. scient.* 6, 29. 13, 72; ferner *Ann. Chim. Phys.* 74, 26; ferner *Compt. rend.* 21, 35; *Compt. chim.* 1850, 1; Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 298. *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 497.

DE MARIGNAC. *Ann. Pharm.* 38, 40.

Hydrochlorate de Chloronaphtalese, LAURENT. *Naphtalinbichlorür*, GERHARDT. *Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff*, KOLBE.

Bildung. Durch Einwirkung von Chlor auf Naphtalin. Wird dabei das Einleiten des Chlorgases nicht zu lange fortgesetzt, so erhält man unter Entwicklung von Salzsäuregas eine erstarrtem Olivenöl ähnliche butterartige Masse, welche neben unangegriffenem Naphtalin Hydrochlor-Chlornaphtalin und die *Modification α und β Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin* enthält. LAURENT.

1. *Modification α.*

Darstellung. Das butterartige Gemisch (s. Bildung) der Chlorüre wird 3- bis 4mal durch Decanthiren mit Aether gewaschen auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliefspapier geprefst, getrocknet und geschmolzen. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 52, 275), DE MARIGNAC. Da durch überschüssiges Chlor das Chlorür in neue, ihm sehr ähnliche Verbindungen verwandelt werden kann, so hört man auf, Chlor einzuleiten, wenn noch ein Theil des Naphtalins unverändert ist, erwärmt zur theilweisen Entfernung desselben in einer Schale längere Zeit auf 50° bis 60°, löst in Aether und kühlt längere Zeit auf —10° ab, wo sich der gröfste Theil des festen Chlorürs abscheidet; oder man mischt mit wenig Aether, um das Product flüssiger zu

machen, decanthirt nach 24 Stunden das Oel, und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Aether mehrfach, LAURENT. Zur *Reinigung* löst man entweder a) in kochendem Aether; beim Erkalten oder durch freiwilliges Verdunsten erhält man sehr weifses, mehr oder weniger krystallisirtes Chlorür. Oder b), wohlfeiler, da man nicht so viel Aether zur Auflösung gebraucht, man löst die mit Aether gewaschene Masse in kochendem Steinöl, welches das Chlorür sehr reichlich auflöst und beim Erkalten schon einige Grade unter seinem Siedepuncte rasch wieder abscheidet, und in der Kälte nur noch Spuren davon gelöst enthält. Die Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt und mit wenig Aether gewaschen. LAURENT. (*Rev. scient.* 13, 72.)

Eigenschaften. Entweder weifses, glänzendes Pulver, oder aus Aether krystallisirt: durchsichtige, rhombische Blätter von Glasglanz. Da der Aether aber nur wenig löst, so ist es besser, das Chlorür mit 30 bis 40 Maafs Aether in einem verschlossenen Kolben einige Grade über den Siedepunct des Aethers zu erhitzen und langsam erkalten zu lassen, LAURENT. Krystallisirt aus Steinöl in rhomboederähnlichen Krystallen mit dem Blätterdurchgang des Kalkspathes. Aus Aether krystallisirt, bildet es schiefe rhomboidale Tafeln, Seitenkanten 109°, Neigung der Basis zu einer Fläche = 108°30′ LAURENT, (*Compt. rend.* 20, 363); oder in schiefen rhombischen Säulen, Winkel der rhombischen Basis ungefähr 75° und 105°, die stumpfen Winkel abgestumpft, LAURENT. (*Ann. Chim. Phys.* 52, 275.) Mit Aether in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° erhitzt, krystallisirt es beim Erkalten wie Fig. 113, α und α viel steiler, Flächen k fehlend; Flächen i, u, u′ vorherrschend; Flächen h sind immer vorhanden, dagegen Flächen α, m und a (die bei Fig. 113 fehlen) nur selten. u:u = 109° (also ist Fig. 86 richtiger, GMELIN) i:u = 108°30′; i:f (nach hinten) 121°40′; h:h (unten) = 118°; u:h = 129°50′; i:t (y:m) = 113°; t:f = 147°; i:α = 144° ungefähr; m (Fig. 115): a = 139°30′ oder auf der andern Seite 137°30′; i:m linkes = 92° und rechtes = 88°. LAURENT (*Rev. scient.* 13, 72.) Schmilzt bei 160° und gesteht beim Erkalten krystallisch. LAURENT. Wirft man in das theilweise geschmolzene Chlorür einen Krystall desselben, so erstarrt gegen 150° die ganze Masse zu vollkommen deutlichen, rhombischen Tafeln. Hat man aber vollständig geschmolzen, und läfst ohne Zusatz eines Krystalles erkalten, so erstarrt die Masse bald bei 150° zu rhombischen Krystallen, bald bei 110° bis 100°, und zwar dann zu concentrischen Nadeln. Sehr spröde, zerreiblich, geruchlos, luftbeständig. Läfst sich in einem Gasstrom in einer Glasröhre unzersetzt verflüchtigen. LAURENT.

			LAURENT. Mittel.	DUMAS.	MARIGNAC.
20 C	120	44,43	45,13	44,69	44,72
8 H	8	2,96	2,49	3,12	3,04
4 Cl	142	52,61			52,20
$C^{20}Cl^2H^6$,2ClH	270	100,00			99,96

Früher betrachtete LAURENT das Chlorür als 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin; später dagegen als $C^{20}H^8Cl^4$ (vergl. IV, 18 u. 19).

Zersetzungen. 1. Geräth bei starkem *Erhitzen* in der Retorte ins Sieden, entwickelt Salzsäuregas und läfst ein Oel übergehen, das sehr bald krystallisch erstarrt und ein Gemenge ist von dem 4 Bichlornaphtalinen C, F, H und A, je nach der Temperatur, bei der die Destillation stattfand, in wechselnden Mengen, und etwas unzersetztem Chlorür. In der Retorte bleibt wenig aufgeblasene Kohle, nach dem Waschen

mit Weingeist 1 bis 2 Proc. vom angewandten Chlorür. LAURENT. — 2. Nicht für sich entzündlich, selbst nicht in Gasform; auf Papier geschmolzen und angezündet, *brennt* es mit trüber, rufsender und stark grüngesäumter Flamme, LAURENT. — 3. *Brom* verwandelt es im Sonnenlichte in Bibrom-Trichlornaphtalin, und einige andere Verbindungen, LAURENT. — 4. Wird durch *Chlor* in der Wärme unter Aufnahme von 2 At. Cl und Verlust von 1 At. HCl in 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin, und bei höherer Temperatur in noch andere Producte verwandelt. — 5. *Salpetersäure* greift es erst beim Kochen an, und liefert (auch wenn noch etwas unzersetzt bleibt), Phtalsäure und Oxalsäure, zugleich erhält man ein dickes Oel, aus dem Aether Oxychloronaphtalose $C^{20}H^{4}Cl^{2}O^{4}$ abscheidet, LAURENT; dabei entwickeln sich reichlich salpetrige Dämpfe, und mit der Salpetersäure geht wenig Keformert (IV, 286) über; die im Rückstande befindliche Säure scheint von LAURENT's Phtalsäure verschieden zu sein, MARIGNAC. — 6. *Salzsäure* ist ohne Einwirkung. — 7. *Vitriolöl* in der Kälte ebenso, bei langem Kochen findet Zersetzung statt, es entweicht Salzsäuregas und man erhält: 1. Eine in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Materie, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung als durchscheinender Firnifs zurückbleibt, sich beim Erhitzen zersetzt und ein Oel gibt, das beim Erkalten durchscheinend und rissig erstarrt. 2. Eine in dem Vitriolöl gelöst bleibende Materie; die Lösung mit Baryt gesättigt gibt eine den naphtalinschwefelsauren Salzen ähnliche Verbindung. LAURENT. (*Ann. Chim. Phys.* 59, 196.) — 8. *Rauchendes Vitriolöl* entwickelt in der Hitze Salzsäuregas; die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Baryt gesättigt, abfiltrirt und abgedampft gibt ein schwierig krystallisirendes, sehr lösliches Barytsalz, Chlor und Schwefel haltend. LAURENT. (*Rev. scient.* 13, 72.) — 9. Wird durch *Kalium* bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur unter schwacher Explosion und Lichtentwicklung zersetzt; dabei bildet sich Chlorkalium und scheidet sich viel Kohle ab; LAURENT erhielt, als er den Versuch in der Glasröhre anstellte, wenig mit grüner Flamme brennendes Gas. — 10. *Kali* greift es in der Kälte nicht an, beim Kochen bildet sich Chlorkalium und ein neuer krystallisirbarer Körper, LAURENT. Wird durch Kochen mit *weingeistigem Kali* in Chlorkalium und die beiden Modificationen E und AD des Bichlornaphtalins zersetzt, LAURENT. (*Rev. scient.* 13, 72.) — 11. Wird durch *weingeistiges Ammoniak* zersetzt, jedoch langsam, wie es scheint unter Bildung von C-Bichlornaphtalin, LAURENT. — 12. *Weingeistiges Schwefelammonium* bildet beim Kochen eine neue Verbindung, welche in Weingeist und Aether löslich ist, und Schwefel, Chlor und Sauerstoff enthält, LAURENT.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. Kaum löslich in kaltem *Weingeist*, sehr wenig in kochendem, woraus es sich beim Erkalten fast vollständig in kleinen Schüppchen abscheidet. Löst sich etwas mehr in *Aether*, besonders bei 100° (also im zugeschmolzenen Glasrohr). Löst sich sehr wenig in kaltem, reichlich in kochendem *Steinöl*. LAURENT.

2. *Modification β.*

Bildung. Vergl. VII, 43.

Darstellung. Man löst den nach dem Erkalten flüssig bleibenden Theil des bei Einwirkung von Chlor auf Naphtalin erhaltenen butterartigen Gemenges in wenig Aether, erkältet 48 Stunden auf 0°, wobei die Mischung geronnenem Olivenenöl ähnlich erstarrt, sammelt das Ausgeschiedene bei 0° auf feinem Leinen und erkältet die Mutterlauge aufs Neue, wo noch etwas festes Product erhalten wird. Beide Portionen werden ausgepreſst und in wenig mit $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ Weingeist versetztem Aether gelöst. Die Lösung in schlecht verschlossenen Gefäſsen bei Seite gestellt, scheidet nach einigen Tagen eine Krystallmasse aus, die man abfiltrirt und auspresst. Ist ein Gemenge von der α Modification, die in Aether wenig, sehr schwer in Weingeist löslich ist, und β Modification, die sich in Weingeist leicht und noch leichter in Aether löst. Man löst Alles in kochendem Weingeist, läſst sehr langsam erkalten und trennt die dabei zuerst krystallisirende αModification durch Decanthiren; die Flüssigkeit gibt bei freiwilligem Verdunsten zuerst die Modification α, dann Gemenge beider Modificationen, die man einzeln mit wenig Aether behandelt, der die Modification β sogleich, α um so weniger löst, je gröſser die Krystalle sind. Man krystallisirt endlich so lange um, bis Aether die Krystallmasse sogleich und ohne Rückstand auflöst, LAURENT. (*Compt. chim.* 1850, 1.)

Eigenschaften. Farblos, geruchlos. Krystallisirt in kleinen Blättchen, die zu oft groſsen Kugeln vereint sind. Nach dem Schmelzen auf 10° abgekühlt, erstarrt es nicht sogleich, sondern erst allmählich in strahligen Kugeln oft von mehr als 1 Zoll Durchmesser.

			LAURENT.
20 C	120	44,51	44,11
8 H	8	2,95	2,83
4 Cl	142	52,54	
$C^{20}Cl^2H^6,2ClH$	270	100,00	

Zersetzungen. 1. Zerfällt bei der *Destillation* in Hydrochlor, ein Oel und C-Bichlornaphtalin (Nadeln von 112°). — 2. *Brom* verwandelt es in 2fach-Hydrochlor-Bromchlornaphtalin: $C^{20}ClBrH^6,2HCl$. — 3. Kochendes *weingeistiges Kali* zersetzt es in Chlorkalium, ein Oel und F-Bichlornaphtalin. — 4. Gieſst man *weingeistiges Schwefelammonium* in eine siedende weingeistige Lösung des Chlorürs, so wird die Flüssigkeit braun, trübt sich nach einigen Secunden, und setzt reichlichen schwefelblumenartigen Niederschlag ab, der Chlor, Schwefel und Sauerstoff enthält.

Chlorkern $C^{20}Cl^3H^5$.

Trichlornaphtalin $C^{20}Cl^3H^5$.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66. 152 u. 199. Ferner *Rev. scient.* 12, 206. Ferner *Compt. rend.* 15, 739. Ferner *Compt. rend.* 21, 35; *Compt. chim.* 1850, 1; Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 300; LIEBIG u. KOPP's *Jahresber.* 1850, 498.
ZININ. *J. pr. Chem.* 27, 152.

Chlornaphtalis, Chlornaphtis, LAURENT. *Dekapentylchlorid*, BERZELIUS. *Dreifach-gechlortes Naphtalin*. GERHARDT.

Von LAURENT *in sieben verschiedenen Modificationen erhalten, die unter verschiedenen Umständen gebildet werden.* LAURENT meint (*Ann. Chim. Phys.* 66, 152), er habe es früher schon öfter erhalten aber da die Krystalle wachsweich waren, für ein Gemenge von Quadrichlornaphtalin mit einem Oel gehalten, sogar in allen Fällen, wo er früher Quadrichlornaphtalin aus verschiedenen Verbindungen durch Chlor erhalten zu haben glaubte, sei die als solches beschriebene Verbindung Trichlornaphtalin gewesen, mit Ausnahme der durch Zersetzung von Zweifach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin erhaltenen.

Bildung. 1) *Modification* A. 1. Durch Behandlung von Hydrochlor-Chlornaphtalin mit Chlorgas und Kochen des öligen Productes mit Kali, LAURENT. 2. Aus Nitro- oder Binitronaphtalin durch Behandlung mit Chlorgas, LAURENT.

2) *Modification* AC. Bei Behandlung von geschmolzenem Bichlornaphtalin mit Chlorgas, wo Salzsäuregas entweicht, LAURENT.

3) *Modification* D. Entsteht neben A durch Destillation von 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin.

4) *Modification* C und 5) G entstehen zusammen neben A beim Kochen von 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin mit Kali.

6) *Modification* AD. Von LAURENT bei der Zersetzung der 2fach-Hydrochlorverbindungen von Bi- und Trichlornaphtalin durch Kali erhalten.

7) *Modification* AE. Entsteht neben A und einem Oel unter Entwicklung von Salzsäuregas, beim Erwärmen von 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin mit rauchendem Vitriolöl.

Hauptkennzeichen der Trichlornaphtaline. LAURENT (*Rev. scient.* 12, 213).

	A	AC	C	G	D	AD
Form	6seitige Säulen von 120°.	6seitige Säulen, Rhombus von 113°.	Lange Nadeln, Rhombus von 113°.	Säulen, durch Nadeln beendigt, Rhombus von 130°.	Wie G. Rhombus von 124°.	Seidenglänzende Nadeln, Rhombus von 122°.
Härte etc. . . .	Weich.	Weich.	Elastisch, zerbrechlich.	Nicht elastisch, zerbrechlich.	Wie G.	
Schmelzpunct .	75°.	66°.	78° bis 80°.	69° bis 70°.	88° bis 90°.	160°.
Zustand nach dem Schmelzen	Weiche Rechtecke.	Wie A	Durchscheinende Rosetten, in der Ruhe langsam undurchsichtig werdend.	Durchscheinende Rosetten, durch Berührung mit fremden Körpern plötzlich undurchsichtig.	Nadeln, Oberfläche moirirt, durchscheinend, in der Ruhe undurchsichtig werdend.	Durchscheinende Rosetten, in der Ruhe undurchsichtig werdend.
Aether	Äufserst löslich.	Sehr löslich.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	Wenig löslich.
Weingeist . . .	Sehr wenig löslich.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	Wenig löslich.

1. *Modification* A. 1. Man leitet Chlorgas über Naphtalin, trennt das ölige Hydrochlor-Chlornaphtalin (vergl. VII, 37) von den festen Chlorüren mit Aether, leitet durch ersteres wiederum Chlorgas,

und zwar entweder unter Erwärmen oder im Sonnenlichte. Man erhält ein dickes Gemenge von öligem Hydrochlor-Trichlornaphtalin, dem festen Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin und andern festen Chlorüren. Zur Trennung mischt man mit Aether und erkältet mehrere Stunden auf 0°, wobei sich die festen Chlorüre abscheiden. (Unter diesen fand LAURENT ein neues, in graden Säulen mit rectangulärer Basis krystallisirendes, dessen Form sonst unter der Reihe der Chlorüre des Naphtalins nicht vorkommt, und das LAURENT nur durch Auslesen mit Hülfe einer Loupe isoliren konnte.) Man hebt das Oel ab und kocht es mit weingeistigem Kali, das 2- bis 3mal erneuert wird. Man erhält über $^7/_8$ vom angewandten Oel, LAURENT. — 2. Man kann auch das ölige Hydrochlor-Trichlornaphtalin der Destillation unterwerfen, wobei Salzsäuregas entweicht. Ist aber, so dargestellt, noch nicht rein, sondern muss von etwas Oel getrennt werden durch Auflösen in 3 bis 4 Th. Aether und 1 Th. Weingeist in der Wärme; beim Erkalten der Lösung erhält man Krystalle und beim Verdunsten an der Luft noch mehr. Die Krystalle müssen noch 1- bis 2mal umkrystallisirt werden aus Aetherweingeist; farblos werden sie erst erhalten durch Umkrystallisiren aus gleichen Theilen Aether und Weingeist, oder selbst noch etwas mehr Weingeist. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 197). — 3. Durch Behandlung von Nitro- oder Binitronaphtalin mit Chlorgas in der Wärme, LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 152). — 4. ZININ erhielt Trichlornaphtalin durch Behandlung von Chlornaphtalin (von dem er später glaubt, es habe das Trichlornaphtalin schon gebildet enthalten) mit Vitriolöl bei 140° als ein klares Oel, das beim Erkalten wachsähnlich erstarrte und auf der braunen, Chlornaphtalinschwefelsäure haltenden Flüssigkeit schwamm. — (Dieses Theils von ZININ's Untersuchung ist nie mehr Erwähnung geschehen, aus derselben geht hervor, dass ZININ's Verbindung identisch ist mit LAURENT's A-Trichlornaphtalin; die Entstehung bei ZININ's Versuch ist erklärlich dadurch, dass Chlornaphtalin durch Chlor in Verbindungen des Kernes $C^{20}Cl^3H^5$ übergeführt wird, CARIUS.)

Eigenschaften. Geruchlos; geschmacklos. Krystallisirt aus kochendem Weingeist in federbartähnlich zusammengesetzten, LAURENT, in langen, biegsamen, seidenglänzenden Krystallen, ZININ. Wird durch sehr langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in langen, gestreiften, unregelmäfsigen, 6seitigen Säulen von 120° erhalten. Weich wie Wachs; die Krystalle erweichen beim Zusammendrücken und geben eine durchscheinende Masse. LAURENT, ZININ. Schmilzt bei 75°, LAURENT; bei 74° ZININ, und erstarrt beim Erkalten krystallisch. Kommt bei 200° ins Sieden, ZININ, und destillirt ohne Zersetzung, ZININ, LAURENT.

			ZININ.	LAURENT.
	Krystalle.		Mittel.	
20 C	120	51,90	52,61	52,32
5 H	5	2,16	2,36	2,25
3 Cl	106,5	45,94	44,12	
$C^{20}Cl^3H^5$	231,5	100,00	99,09	

Aus der Entstehung des Trichlornaphtalins durch Behandlung des öligen Chlorürs mit Kalihydrat geht hervor, dass letzteres Oel die Zusammensetzung hat: $C^{20}Cl^3H^5$+HCl oder +2HCl. LAURENT.

Zersetzungen. 1. *Rauchendes Vitriolöl* löst es in der Wärme auf; durch Wasser wird aus der Lösung nichts gefällt, so lange sie warm ist, aber beim Erkalten nimmt sie ein gallertartiges Ansehen

an, und man erhält einen krystallischen Körper. LAURENT. — 2. *Chlor* bildet in der Wärme eine neue Verbindung, wahrscheinlich $C^{20}Cl^4H^4$, HCl. LAURENT. — 3. *Salpetersäure* ist ohne Einwirkung. LAURENT. — 4. *Kalium* zersetzt es unter Lichtentwicklung. — 5. *Wässriges Kali* greift es nicht an, *weingeistiges* löst es und scheidet es unverändert wieder ab. ZININ.

Löst sich nicht in *Wasser*.

Aether löst mehr als sein gleiches Gewicht davon; in *Weingeist* ist es dagegen selbst beim Sieden nur schwer löslich, und wird daher auch aus der ätherischen Lösung durch Weingeist gefällt. LAURENT.

2. *Modification* AC. Durch Einleiten von Chlorgas in geschmolzenes Bichlornaphtalin AD, wobei sich Salzsäure entwickelt; durch 1- bis 2maliges Umkrystallisiren aus Aetherweingeist zu reinigen.

Eigenschaften. Schöne 6seitige Nadeln (Flächenwinkel 113°), ist weich wie Wachs und die Krystalle lassen sich nach allen Richtungen hin drehen. LAURENT (*Rev. scient.* 14, 74). Schmilzt bei 66° und krystallisirt beim Erkalten wie A. Unverändert destillirbar.

LAURENT fand 51,68 Proc. Kohle und 2,16 Proc. Wasserstoff.

Kalihydrat ist ohne Einwirkung. — *Rauchendes Vitriolöl* verhält sich gegen diese Modification, wie gegen A.

Löst sich leichter in *Weingeist* als A; sehr löslich in *Aether*.

3. *Modification* D. Destillirt man A 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin, so wird es völlig zersetzt, und man erhält unter Entwicklung von Salzsäuregas Trichlornaphtalin, Modification A und D; im Rückstande bleibt etwas Kohle. Aus dem Gemenge entfernt man mit wenig Aether zuerst A, löst den Rückstand in Aether und etwas Weingeist auf und überlässt der freiwilligen Verdunstung, wobei B krystallisirt. LAURENT (*Rev. scient.* 12, 211).

Eigenschaften. Schöne glänzende Nadeln, deren Querschnitt ein Rhombus von 124°; dem Trichlornaphtalin G ähnlich. Schmilzt bei 88 bis 90°, erstarrt beim Erkalten zur durchscheinenden, aus langen Nadeln bestehenden Masse, deren Oberfläche moirirt erscheint; ist in diesem Zustande weich wie Wachs, wird aber nach und nach hart und undurchsichtig. Unzersetzt destillirbar.

LAURENT fand 51,5 Proc. Kohle und 2,2 Proc. Wasserstoff.

Vitriolöl verhält sich gegen dieses wie gegen die übrigen Trichlornaphtaline. — Wird durch *Kalihydrat* nicht verändert.

Sehr leicht in *Aether*, viel weniger in *Weingeist* löslich.

4. *Modification* G. Kocht man gepulvertes krystallisirtes 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin mit weingeistigem Kali, so wird es unter Bildung von Chlorkalium zersetzt, und Wasser fällt ein Gemenge der drei Modificationen A, C und G des Trichlornaphtalins. Zur Trennung entfernt man zuerst mit wenig Aether die Modification A (man könnte zuerst auch Weingeist anwenden, welcher C und G eher als A auflöst) und löst den Rückstand in Aether und etwas Weingeist. Die Lösung wird, lose bedeckt, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirt zuerst G, das in grösserer Menge vorhanden

ist als C; die Lösung wird von den Krystallen abgegossen und wieder der freiwilligen Verdunstung überlassen, und in derselben Weise so lange verfahren, als man noch homogene Krystalle erhält. Endlich krystallisiren G und C gemeinschaftlich; G in Gruppen sehr glänzender Krystalle, C in feinen, gleichförmigen Nadeln, welche die Flüssigkeit nach allen Richtungen durchkreuzen; man trennt sie durch Aussuchen und krystallisirt die ausgesuchten Theile wiederholt um. Laurent (*Rev. scient.* 12, 209).

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige und glänzende Säulen, deren Querschnitt ein Rhombus von 50 und 130° ist. Die Krystalle sind spröde, nicht elastisch und lassen sich leicht pulvern. Schmilzt bei 69 bis 70°. Schmilzt man 0,1 Gramm davon auf einer Glasplatte, so erstarrt es beim Erkalten zu einer etwas durchscheinenden Masse, welche, unter der Loupe betrachtet, aus kleinen strahligen Rosetten besteht; nach etwa einer Minute wird die Masse gänzlich undurchsichtig. Berührt man sie sogleich nach dem Erstarren mit einem harten Körper, so bemerkt man, dass sie weich ist, wie die Modification A; sobald sie aber undurchsichtig geworden ist, so findet man, dass sie hart und leicht zu pulvern ist. Berührt man die durchsichtige Masse mit dem Barte einer Feder, so wird sie plötzlich undurchsichtig. Laurent.

Laurent fand 51,60 Proc. Kohle und 2,14 Proc. Wasserstoff.

Wird weder bei der *Destillation*, noch durch *Kali* zersetzt.

Löst sich in warmem rauchenden *Vitriolöl;* auf Zusatz von Wasser bildet sich ein Niederschlag, der sich in warmem Wasser wieder löst.

Leicht löslich in *Aether*, weniger leicht in *Weingeist.*

5. *Modification* C. Durch Kochen von festem 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin mit weingeistigem Kali, wobei man es mit G (VII, 49) gemengt erhält. Durch Auslesen von G zu trennen und 1- bis 2mal aus Aetherweingeist umzukrystallisiren.

Eigenschaften. Lange, spröde, elastische Nadeln, deren Querschnitt ein Rhombus von 113° ist. Schmilzt gegen 78 bis 80° und zeigt beim Erkalten dieselben Erscheinungen wie die Modification G.

Laurent fand 51,45 Proc. Kohle und 2,22 Proc. Wasserstoff.

6. *Modification* AD. Wird erhalten durch Kochen eines Gemenges von Zweifach-Hydrochlor-Bi- und Tri-Chlornaphtalin mit weingeistigem Kali. Die Lösung wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit wenig Aether behandelt, wobei die Modification AD allein zurückbleibt. Laurent (*Rev. scient.* 12, 212).

Eigenschaften. Krystallisirt aus Aether in seidenglänzenden Nadeln. Schmilzt erst gegen 160°; erstarrt beim Erkalten zu mikroscopischen, etwas durchscheinenden Rosetten; ist dann weich wie Wachs, erhärtet aber nach und nach und wird undurchsichtig.

Ist nicht analysirt.

In *Weingeist* leicht, in *Aether* mäfsig löslich.

7. *Modification* AE. Man behandelt das rohe Oel, welches man bei Darstellung des 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalins nach VII, 53 erhält, mit gelinde erwärmtem rauchenden Vitriolöl (wo Salzsäuregas entweicht), fällt die braune Lösung mit Wasser und lässt erkalten. Nach einigen Stunden setzt sich eine braune, halbweiche Masse ab, welche man erst mit Wasser, dann mit wenig Weingeist wäscht und

darauf in Aether löst. Beim Verdunsten bildet sich ein Absatz, der ein Gemenge ist von den Trichlornaphtalinen A, AE und einer kleinen Menge eines Oeles. Da A und das Oel löslicher in Aether sind als AE, so krystallisirt man ein zweites Mal aus Aether und darauf noch zweimal aus Aetherweingeist um.

Eigenschaften. Farblose, feine Nadeln, deren Querschnitt ein Hexagon, von einem Rhombus von 122° abgeleitet, ist. Schmilzt bei 93° und krystallisirt beim Erkalten ebenso wie A in Rechtecken, die von zwei Diagonalen durchkreuzt sind. Nach dem Erkalten bleibt es weich wie A, wird aber nach einiger Zeit hart und spröde. Unverändert destillirbar.

			LAURENT.
20 C	120	51,90	51,50
5 H	5	2,16	2,10
3 Cl	106,5	45,94	
$C^{20}Cl^3H^5$	231,5	100,00	

Zersetzungen. 1. Entwickelt, mit *Brom* zusammengebracht, Hydrobrom und bildet krystallische, fast unlösliche Substanz. — 2. *Rauchendes Vitriolöl* bildet Trichlornaphtalinschwefelsäure.

Weniger in *Aether*, aber leichter in *Weingeist* löslich als die Modification A. LAURENT (*Compt. rend.* 21, 35; ferner *Compt. chim.* 1850, 1; Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 300; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 499).

Gepaarte Verbindungen des Chlorkerns $C^{20}Cl^3H^5$.

Trichlornaphtalinschwefelsäure.



$$C^{20}Cl^3H^5S^2O^6 = C^{20}Cl^3H^5,2SO^3.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 21, 33; ferner *Compt. chim.* 1849, 390; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 298; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1849, 441.

Trichlorsulfonaphtalinsäure, *Chlornaphtalisunterschwefelsäure*, LAURENT. *Trichlornaphtyldithionsäure*, KOLBE. *Dreifach-gechlorte Sulfonaphtalinsäure*, GERHARDT.

Bildung. Bei Behandlung von Trichlornaphtalin mit rauchendem Vitriolöl. Bei Darstellung von AETrichlornaphtalin (VII, 51) mittelst rauchender Schwefelsäure geht ein Theil des Trichlornaphtalins sogleich in diese Säure über.

Darstellung. Man löst in der Wärme Trichlornaphtalin in rauchendem Vitriolöl, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Kali, wobei sogleich ein reichlicher gallertartiger Niederschlag entsteht, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Beim Erkalten erstarrt die selbst sehr verdünnte Flüssigkeit zur durchscheinenden Gallerte, die unter dem Mikroscop aus langen äufserst dünnen Nadeln bestehend erscheint, deren Verfilzung die gallertartige Beschaffenheit des Salzes bedingt. Man bringt auf ein Filter, wäscht mit kaltem Wasser, löst dann in siedendem Wasser auf und giefst in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, wo sich ein weifser, gallertartiger, aus mikroscopischen Nadeln

bestehender Niederschlag bildet. Wird dieser unter Wasser durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, so erstarrt die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung nach dem Erkalten zur durchsichtigen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Gallerte von Trichlornaphtalinschwefelsäure, die man trocknet und in siedendem Weingeist löst, woraus sie sich beim Erkalten als Krystallbrei absetzt.

Treibt die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus, und fällt aus den verdünnten Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Kali, Natron, Magnesia oder Nickeloxydul, sowie aus Lösungen von Chlorbarium oder Chlorcalcium trichlornaphtalinschwefelsaure Salze.

Ammoniaksalz. — Leicht löslich in Wasser und in wässrigem Ammoniak.

Kalisalz. — Undurchsichtige, mikroscopische Blättchen. Leicht löslich in kochendem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Kochender Weingeist löst nur wenig.

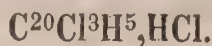
Barytsalz. — Man zersetzt kochende, verdünnte Chlorbariumlösung mit trichlornaphtalinschwefelsaurem Ammoniak. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten gallertartiger Niederschlag aus mikroscopischen Nadeln bestehend. Hält 31,5 Proc. BaO,SO^3 ($C^{20}Cl^3BaH^4,2SO^3$ = 30,6 Proc.) Löst sich in 300 bis 400 Theilen kochendem Wasser.

Kalksalz. — Das Ammoniaksalz fällt aus verdünntem warmen Chlorcalcium durchsichtige, kleisterartige Gallerte.

Kupferoxyd-Ammoniaksalz. — Wird dargestellt, indem man das Ammoniaksalz in essigsaures Kupferoxyd gieſst, Ammoniak zusetzt und erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer fadigen Gallerte. Das ausgewaschene Salz ist lilablau, beim Trocknen wird es blau; sein Wassergehalt lässt sich nicht bestimmen, da beim Trocknen zugleich Ammoniak fortgeht.

Laurent fand 6,3 Proc. N und 9,1 Proc. CuO; die Formel $C^{20}Cl^3CuH^4,2SO^3+2NH^3+4HO$ verlangt 6,7 Proc. N und 9,5 Proc. CuO.

Hydrochlor-Trichlornaphtalin.



$C^{20}Cl^3H^5,HCl$.

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 66, 199.

Leitet man Chlorgas durch das rohe ölige Hydrochlor-Chlornaphtalin (vgl. VII, 37), so erhält man, nachdem die Einwirkung des Chlors durch Erwärmen oder Sonnenlicht unterstützt wurde, ein dickes Oel, aus dem wenig Aether bei 0° ein Gemenge fester Chlorüre abscheidet. In der abgehobenen ätherischen Lösung ist ein Oel enthalten, welches Laurent für Hydrochlor-Trichlornaphtalin hält, da es beim Kochen mit Kali oder bei der Destillation in Salzsäuregas und Trichlornaphtalin A (siehe auch dieses, Darstellung 1, VII, 47) zerfällt.

Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin.



Laurent. *Rev. scient.* 13, 78.

Chlornaphtaschlorür, Laurent; *Gechlortes Naphtalinbichlorür*, Gerhardt; *Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff*, Kolbe.

Bildung. *Existirt in zwei verschiedenen Modificationen, welche zu gleicher Zeit bei Behandlung des Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalins mit Chlorgas entstehen.*

A. Feste Modification. 1. Man behandelt geschmolzenes Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin mit Chlorgas; die Operation ist schwer zu leiten, da bei zu schwachem Erhitzen keine Einwirkung stattfindet, bei zu starkem Erhitzen dagegen das gebildete Chlorür wieder weiter zersetzt wird. — 2. Man behandelt rohes Hydrochlor-Chlornaphtalin mit Chlorgas. Nachdem man aus dem butteratigen Product der Einwirkung von Chlorgas auf Naphtalin durch Aether das feste 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin (s. dieses Darstellung VII, 43) abgeschieden und den Aether aus dem öligen Chlorür durch Erwärmen verjagt hat, leitet man durch letzteres 2 bis 3 Tage lang Chlorgas, wird dabei die Flüssigkeit zu dick, so erwärmt man gelinde. Darauf setzt man einige Tropfen Aether hinzu, um die Masse flüssiger zu machen, und stellt an einen kühlen Ort. Es entsteht ein krystallischer, dem α $C^{20}Cl^2H^6,2HCl$ vollkommen ähnlicher Niederschlag; man decanthirt das überstehende Oel, bringt den Absatz auf ein Filter, wäscht mit wenig Aether und löst endlich in kochendem Aether auf. Die Lösung überlässt man in einem Gefäfse mit weiter Mündung mit einem Papier überdeckt einige Tage sich selbst. Die dann am Boden des Gefäfses abgeschiedenen Krystalle sind zuweilen ein Gemenge von $C^{20}Cl^2H^6,2HCl$ und $C^{20}Cl^3H^5,2HCl$. Die Krystalle der letztern Verbindung sind weit gröfser und leicht zu erkennen, lassen sich daher leicht auslesen. Die ausgelesenen Krystalle werden durch Erwärmen in der Mutterlauge wieder gelöst, zum Krystallisiren befördert, nochmals ausgelesen und endlich noch 1- bis 2mal aus Aether umkrystallisirt.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Aether in rhombischen Säulen; Fig. 68; die stumpfen Seitenkanten abgestumpft: $u':u = 70°15'$; $u':u$ über $t = 109°45'$; $t:i = 115°55'$; $i:u = 111°25'$. Bisweilen kommen noch mehrere Zuschärfungsflächen, verschiedenen schärfern und stumpfern horizontalen Säulen angehörig, und auch noch die Octaederflächen a vor. Die Krystalle sind wasserhell. Zeigt aus Weingeist krystallisirt durchaus abweichende Form, krystallisirt dann in schiefen rhombischen Säulen. Fig. 91; $a:a = 110°$ ungefähr; $i:u = 118°$ bis $119°$; $a:u = 127°$ bis $128°$.

Schmilzt bei 105°; läfst sich nach völligem Schmelzen auf 84° abkühlen, ohne zu erstarren; krystallisirt dann langsam in aus concentrischen Ringen gebildeten Warzen; die letzten Theile bleiben bis zu gewöhnlicher Temperatur flüssig oder vielmehr zähe. Hat man bei 105° oder 110° geschmolzen und wirft dann einen Krystall hinein, oder schmilzt man blofs den gröfseren Theil, so erstarrt die Flüssigkeit schnell bei 105° zu schönen, schiefen rhombischen Tafeln. Findet das Erstarren zwischen 54° und 105° statt, so erhält man ein Gemenge von beiden Formen, d. h. Warzen und Tafeln, aber letztere viel spitzer als die vorigen Tafeln. Laurent.

			Laurent. Mittel.
20 C	120	39,41	39,43
7 H	7	2,30	2,31
5 Cl	177,5	58,29	
$C^{20}Cl^{3}H^{5},2HCl$	304,5	100,00	

Zersetzungen. 1. Wird beim *Destilliren* vollkommen zersetzt, gibt unter Entwicklung von Salzsäuregas die Trichlornaphtaline A und D und lässt keine Kohle. — Wird durch Kochen mit *Salpetersäure* in Chloroxynaphtalinsäure, Phtalsäure, Oxalsäure und krystallische Oxychloronaphtalose verwandelt. — 3. Wird durch *weingeistiges Kali* beim Kochen in Chlorkalium und in die Trichlornaphtaline A, C und G verwandelt.

Unlöslich in *Wasser*; löst sich wenig in *Weingeist*, ziemlich leicht in *Aether* (leichter als das Chlorür $C^{20}Cl^{2}H^{6},2HCl$).

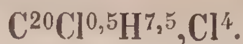
B. Flüssige Modification. Das Oel, welches bei Darstellung der festen Modification nach VII, 53, 2 erhalten wird.

			Laurent.
20 C	120	39,41	38,30
7 H	7	2,30	2,30
5 Cl	177,5	58,29	
$C^{20}Cl^{3}H^{5},2HCl$	304,5	100,00	

Verwandelt sich bei der *Destillation* völlig in Salzsäure und Trichlornaphtalin A, mit wenig Oel gemengt. Gibt mit kochendem *weingeistigen Kali* dieselben Producte wie die feste Modification A.

Anhang zum Chlorkern $C^{20}Cl^{3}H^{5}$.

Chlorure de Chlonaphtane Laurent's.


$C^{20}Cl^{0,5}H^{7,5},Cl^{4}$.

Laurent. *Rev. scient.* 13, 77.

Findet sich 1. in dem nach VII, 37 erhaltenen rohen Hydrochlor-Chlornaphtalin. 2. Ist in der ätherischen Mutterlauge enthalten, aus welcher das 2fach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin krystallisirt ist, vergl. VII, 53.

Darstellung. Läfst man das nach VII, 37 erhaltene rohe Hydrochlor-Chlornaphtalin einige Wochen am kühlen Orte stehen, so setzt es ein weifses körniges Gemenge ab, von dem Chlorür $C^{20}Cl^{2}H^{6},2HCl$ und dem Chlorure de Chlonaphtane. Man decanthirt das Oel, legt die Krystalle auf Papier, bis das Papier nicht mehr Fettflecken erhält; behandelt mit wenig Aether, der die letzten Spuren des Oeles nebst allem Chlorure de Chlonaphtane und wenig 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin löst. Aus der Lösung krystallisirt das Chlorure de Chlonaphtane, während das Oel gelöst bleibt; man löst die Krystalle in Weingeist, welcher das 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin ungelöst lässt. Die durch Verdampfen der weingeistigen Lösung erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Krystallisirt in Nadeln. Schmilzt bei 57°, erstarrt nach dem Schmelzen nicht beim Erkälten, aber in Berührung mit einem Krystall des Chlorürs sogleich zu einer durchsichtigen Krystallmasse.

	Nadeln.		LAURENT.
20 C	120	41,77	42,20
7,5 H	7,5	2,61	2,75
4,5 Cl	160	55,62	
$C^{20}H^{7,5}C^{4,5}$	287,5	100,00	

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich bei wiederholtem *Destilliren* unter Entwicklung von Salzsäuregas in drei Substanzen, von denen die erste nach längerem Stehen krystallisirende das wachsweiche A-Trichlornaphtalin zu sein scheint. Die zweite krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, eine dritte ist ölig, beide scheinen Modificationen von Bichlornaphtaline und nach der Gleichung 2 $C^{20}H^{7,5}Cl^{4,5} = 4\ HCl + C^{20}H^5Cl^3 + C^{20}H^6Cl^2$ entstanden zu sein. — 2. Wird durch *weingeistiges Kali* in Chlorkalium und eine Substanz zersetzt, die vielleicht $C^{20}Cl^{2,5}H^{5,5}$ ist.

Das Chlorure de Chlonaphtane kann kein Gemenge sein, von den beiden Chlorüren $C^{20}Cl^2H^5,2HCl$ und $C^{20}Cl^3H^5,2HCl$, denn diese sind viel weniger schmelzbar und viel weniger in Weingeist und Aether löslich. LAURENT.

Chlorüre de Naphtaline et de Chlonaphtise LAURENT's.



$C^{80}H^{29}Cl^{19}$.

LAURENT. *Rev. scient.* 13, 83.

Darstellung. Schwer zu leiten. Man leitet Chlorgas durch geschmolzenes 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin. Bei zu schwachem Erhitzen wird es nicht angegriffen, bei zu starkem zersetzt es sich; leitet man zu lange ein, so entsteht 2fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin. Ist die Operation gut geleitet, so erhält man das Chlorure double gemengt mit dem 2fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin und einigen anderen krystallisirbaren und öligen Substanzen. Man entfernt diese durch Ausziehen mit kaltem Aether, löst den aus den beiden ersten Stoffen bestehenden Rückstand in kochendem Aether und überlässt die Lösung in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse der freiwilligen Verdunstung. Nach einigen Tagen erhält man rhombische Tafeln des Chlorure double und gerade rhombische Säulen von 2fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin. Man liest ersteres mit der Zange aus, löst nochmals in Aether, lässt krystallisiren und liest nochmals die rhombischen Tafeln aus. Diese löst man endlich in kochendem Weingeist und lässt durch Erkalten krystallisiren.

Krystalle: Fig. 86 ohne die Flächen m und f; i:h nach hinten = 120° ungefähr; u:h nach unten = 130° ungefähr; i:u = 110° ungefähr; hat also dieselbe Form wie das α 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin. Schmilzt bei 160°.

			LAURENT.
	Tafeln.		Mittel.
80 C	480	40,55	40,52
29 H	29	2,46	2,50
19 Cl	674,5	56,99	
$C^{80}H^{29}C^{19}$	1183,5	100,00	

Hat daher die Zusammensetzung einer Verbindung von 3 At. Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin = $C^{60}H^{21}Cl^{15}$ und 1 At. Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin $C^{20}H^8Cl^4$. — Ist kein Gemenge, denn bei der *Destillation* gibt es, neben Salzsäuregas, Trichlornaphtalin A und ein Oel; beim Kochen mit *weingeistigem Kali* gibt es 2 At. Salzsäure an dieses ab und erzeugt mikroscopische Nadeln, welche man nicht mit den beiden Chlorüren erhält, aus denen es gemengt sein könnte. Auch liegt sein Schmelzpunct höher als der dieser Chlorüre. LAURENT.

Chlorkern $C^{20}Cl^4H^4$.

Quadrichlornaphtalin.



$C^{20}Cl^4H^4$.

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 59, 196; ferner *Ann. Chim. Phys.* 66, 203; ferner *Rev. scient.* 12, 218.

Tetrachlornaphtalin. Chloronaphtalose. Chlonaphtose, Laurent. *Dekatetrylchlorid*, Berzelius. *Trichlornaphtylchlorür*, Kolbe. *Vierfach-gechlortes Naphtalin*, Gerhardt.

Bildung. *Existirt nach* Laurent *in vier verschiedenen Modificationen A, B, E und K, die in verschiedener Weise entstehen.*

Hauptkennzeichen der Quadrichlornaphtaline. Laurent (*Rev. scient.* 12, 221).

	A	B	E	K
Elasticität .	Weich.	Brüchig.	Biegsam.	Biegsam.
Form . . .	6seitige Säulen von 120°.	Schiefe Säulen mit schiefer Basis von 100° 101° 103°	Lange Nadeln, Rhombus von 94°.	Kurze Nadeln, Rhombus von 100°.
Schmelzpunct	106°.	124°.	170°.	125°.
Krystallform nach dem Schmelzen .	Mikroscopische Rosetten.	Nadeln.	Nadeln.	Rosetten.
Aether . .	Sehr löslich.	Sehr wenig löslich.	Sehr wenig löslich.	Sehr wenig löslich.

1. *Modification* A. Entsteht, wenn man Naphtalin oder eines der durch die erste Einwirkung von Chlorgas daraus erhaltenen Producte, während sie bis zum Kochen erhitzt sind, mit Chlorgas behandelt.

Darstellung. 1) Man leitet in geschmolzenes A-Trichlornaphtalin Chlorgas. — 2) (Sehr zweckmäfsig.) Man leitet in das unreine Hydrochlor-Chlornaphtalin Chlorgas, bis die geschmolzen erhaltene Masse bei gelindem Abkühlen erstarrt, und krystallisirt das weifse krystallische Product, das gewöhnlich Oel beigemengt enthält, aus kochendem Weingeist 2- bis 3mal um. So enthält es zuweilen noch Perchloronaphtalese, die aber an ihrer Krystallform leicht zu erkennen ist. — 3) Man destillirt 2fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin und entfernt aus dem unter Entweichen von Salzsäuregas übergehenden Gemenge von A und B Quadrichlornaphtalin A durch Ausziehen mit Aether.

Eigenschaften. Lange, weifse oder gelbliche Nadeln, krystallisirt in 6seitigen Säulen von 120°; die Krystalle gleichen sehr denen des Tri-

chlornaphtalins A, sind aber glänzender, endigen auch nicht in Nadeln, sondern sind gewöhnlich an den Ecken abgerundet; fast alle Krystalle haben eine der Axe parallele Oeffnung. Schmilzt bei 106°, erstarrt beim Erkalten zu mikroscopischen Rosetten. Weich wie Wachs, knetbar. Sublimirt bei höherer Temperatur unverändert in kleinen Nadeln.

		Nadeln.	Laurent.
20 C	120	45,12	44,5
4 H	4	1,51	1,5
4 Cl	142	53,37	
$C^{20}Cl^4H^4$	266	100,00	

Zersetzungen. 1. Auf einem verbrennlichen Körper erhitzt, *verbrennt* es mit grüngesäumter rufsender Flamme. — 2. *Chlor* bildet in der Wärme 6fach-gechlortes Naphtalin. — 3. Kochende *Säuren* greifen es nicht an. — 4. *Rauchendes Vitriolöl* verwandelt es in Quadrichlornaphtalinschwefelsäure. — 5. Mit *Kalium* erhitzt, findet Lichterscheinung und Kohleausscheidung statt. — 6. Wird nicht zersetzt durch kochendes *weingeistiges Kali;* kann auf Kalistücken geschmolzen und verflüchtigt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Wird sein Dampf über bis nahe zum Rothglühen erhitzten Kalk geleitet, so scheidet sich Kohle ab und es bildet sich Chlorcalcium.

Verbindungen. Sehr wenig löslich in siedendem *Weingeist.* Bedarf 4- bis 5mal soviel *Aether* zur Lösung wie Trichlornaphtalin.

2. *Modification* B. (Darstellung VII, 57.)

Eigenschaften. Stark glänzende Säulen des ein- und eingliederigen Systemes: Fig. 124, ohne die Flächen z; y:u = 100°; y:v = 101°30′; v:u = 103°. Schmilzt gegen 125°; erstarrt beim Erkalten in schönen Nadeln. Destillirt unzersetzt.

Laurent fand 45,00 Proc. Kohle und 1,50 Proc. Wasserstoff.

Wird durch *Kali* nicht verändert. — Löst sich sehr wenig in *Aether,* weniger als A.

3. *Modification* E. (*Parachloronaphtalose,* Laurent.)

Bildung. Entsteht aus X-Zweifach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin durch Destillation, wo Salzsäuregas entweicht, und durch Kochen mit weingeistigem Kali.

Darstellung. Man befreit durch Abkühlen das ölige A Bichlornaphtalin (VII, 41) von der es begleitenden festen Modification und leitet längere Zeit in der Kälte Chlorgas ein (wird honigdick), erwärmt alsdann und leitet noch mehr Chlor ein. Das Product setzt nach viertägigem Stehen nichts ab, aber beim Schütteln mit $^1/_2$ Maafs Aether fällt ein weifses Pulver nieder. Ist $C^{20}Cl^4H^4,2HCl$, krystallisirte Modification, da das Oel noch eine kleine Menge des C-Bichlornaphtalins enthielt. Die ätherische Flüssigkeit verdunstet und das rückständige $XC^{20}Cl^4H^4$, 2HCl mit weingeistigem Kali gekocht, das 4- bis 5mal erneuert wird, gibt eine krystallische Substanz, die durch ein braunes Oel verunreinigt ist. Dasselbe Product entsteht auch bei der Destillation des Chlorüres. Zur Trennung von dem begleitenden Oel prefst man in der Presse zwischen Fliefspapier und kocht noch mit Aetherweingeist aus. Endlich destillirt man das Product.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Aether oder Steinöl in mikroscopischen, seidenartigen Nadeln. Schmilzt bei 170° und erstarrt zur strahligen Masse; destillirt unverändert. Geruchlos.

		Nadeln.	LAURENT.
20 C	120	45,12	45,79
4 H	4	1,51	1,65
4 Cl	142	53,37	
$C^{20}Cl^4H^4$	266	100,00	

Wird durch *Kali* nicht angegriffen.

Löst sich höchst wenig in siedendem *Weingeist*, nicht viel leichter in warmem *Aether*; beigemengtes braunes Oel vermehrt bedeutend die Löslichkeit.

Bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in *Steinöl*, in der Siedhitze dagegen leicht löslich, beim Erkalten erfüllt sich die Lösung vollständig mit langen Nadeln.

4. *Modification* K. Man kocht das krystallisirte C 2fach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin mit weingeistigem Kali, so lange sich noch Chlorkalium bildet, verdünnt mit Wasser, wäscht den Rückstand mit Weingeist oder Aether, löst ihn in siedendem Aether oder Steinöl und lässt durch Abkühlen krystallisiren.

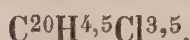
Eigenschaften. Warzenförmig gruppirte, sehr feine und kurze Nadeln, ihr Querschnitt ist ein Rhombus von 100° und 80°. Schmilzt bei 125° und erstarrt beim Erkalten zur undurchsichtigen Masse. Destillirt unverändert.

LAURENT fand 44,90 Proc. Kohle und 1,50 Proc. Wasserstoff.

Wird von *Kali* nicht angegriffen. Sehr wenig löslich in *Weingeist* und siedendem *Aether*; ebenso in kaltem *Steinöl*, etwas mehr in kochendem. Die Lösung in Steinöl setzt beim Erkalten warzenförmig gruppirte Nadeln ab, die nur einen sehr kleinen Theil der Flüssigkeit einnehmen.

Anhang zum Quadrichlornaphtalin.

Chlornaphtone F.



$C^{20}H^{4,5}Cl^{3,5}$.

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 215.

Bildung und Darstellung. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Bichlornaphtalin F, wobei Salzsäuregas entweicht; zur Reinigung aus kochendem Weingeist umzukrystallisiren.

Farblose Blättchen (unter allen Radicalen das einzige) ohne bestimmbare Form. Erstarrt nach dem Schmelzen zu einer schuppigen Masse. Unverändert destillirbar.

LAURENT fand 48,0 Proc. Kohle und 2,0 Proc. Wasserstoff; Rechnung 48,3 Proc. Kohle und 1,8 Proc. Wasserstoff.

(Ist möglicherweise ein isomorphes Gemenge der unbekannten Modificationen F-Bichlornaphtalin und F-Trichlornaphtalin, LAURENT.)

Ziemlich löslich in *Weingeist*, sehr löslich in *Aether*.

Gepaarte Verbindungen des Chlorkerns $C^{20}Cl^4H^4$.

Quadrichlornaphtalinschwefelsäure.



$$C^{20}H^4Cl^4S^2O^6 = C^{20}Cl^4H^4,2SO^3.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 21, 33; ferner *Compt. chim.* 1849, 397; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 300; LIEBIG u. KOPP's *Jahresber.* 1849, 442.

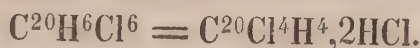
Tetrachlorsulfonaphtalinsäure. Quadrichlornaphtyldithionsäure. Vierfach-gechlorte Sulfonaphtalinsäure, GERHARDT.

Nur als Kalisalz bekannt.

Bildung und Darstellung. Durch Behandlung von Quadrichlornaphtalin mit rauchendem Vitriolöl in der Wärme. Nach beendigter Auflösung wird mit Wasser verdünnt, mit Kali neutralisirt, zum Sieden erhitzt und schnell filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in krystallischen Flocken ab, die auf einem Filter gewaschen und getrocknet werden. Diese halten 22,0 Proc. $KOSO^3$, sind also $= C^{20}Cl^4KH^3,2SO^3$, was 22,6 Proc. KO,SO^3 erfordert. — Fast unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in kochendem *Wasser;* leicht löslich in siedendem *Weingeist.*

Die weingeistige Lösung des Kalisalzes fällt *essigsauren Baryt* nicht; Wasserzusatz macht aber die Flüssigkeit gallertartig.

Zweifach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin.



$$C^{20}H^6Cl^6 = C^{20}Cl^4H^4,2HCl.$$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 59, 196. 66, 196 u. 203; ferner (ausführliche Beschreibung der drei Modificationen) *Rev. scient.* 13, 85.

Perchloronaphtalese, Chlorure de chlonaphtése, LAURENT. *Dekahexylsuperchlorid*, BERZELIUS. *Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff*, KOLBE. *Zweifach-gechlortes Naphtalinbichlorür*, GERHARDT.

Bildung. Entsteht durch Behandlung von Bichlornaphtalin mit Chlorgas, und je nachdem man die Modification C, A oder X des Bichlornaphtalins anwendet, in drei verschiedenen Modificationen.

1. *Modification* C. 1. Man behandelt im Schmelzen erhaltenes Bichlornaphtalin C (VII, 39) mit Chlorgas, wobei kein Salzsäuregas entweicht. Das Product wird durch Waschen mit wenig Aether, Auflösen in kochendem Aether und Krystallisiren gereinigt. — 2. Man leitet Chlorgas durch das rohe Gemenge der Bichlornaphtaline, welches bei der Destillation von $C^{20}Cl^2H^6,2HCl$ nach VII, 39 erhalten wird, verdünnt das dicke durchsichtige Product mit wenig Aether und krystallisirt das nach einigen Minuten sich ausscheidende weifse Pulver aus kochendem Weingeist um.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Aether beim Erkalten oder besser beim langsamen Verdunsten in kleinen, glänzenden, schiefen rhom-

bischen Säulen: Fig. 99, nebst Flächen m und ohne i; u′:u = 90° bis 91°; x:x = 122° bis 123°; x:u 128 bis 129°. Farblos; geruchlos. Schmilzt bei 141°; gesteht nach völligem Schmelzen in Nadeln; nur theilweise geschmolzen krystallisirt es in Säulen, und wie es scheint bei höherer Temperatur.

	Säulen.		Laurent.
20 C	120	35,40	35,33
6 H	6	1,77	1,89
6 Cl	213	62,83	
$C^{20}Cl^4H^4,2HCl$	339	100,00	

Zersetzungen. 1. Entwickelt bei der Destillation Salzsäuregas und liefert wenig A, viel B-Quadrichlornaphtalin. — 2. Bildet mit kochendem *weingeistigen Kali* Chlorkalium und Quadrichlornaphtalin K. — 3. Wird durch *Kalium* bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle zersetzt.

Löst sich wenig in *Aether*; noch weniger in *Weingeist*.

2. *Modification* A. Man behandelt Bichlornaphtalin A mit Chlor, wobei sich nur sehr wenig Salzsäuregas entwickelt.

Eigenschaften. Oelige Flüssigkeit.

Entwickelt bei der *Destillation* Salzsäuregas und gibt Quadrichlornaphtalin A, neben kleinen Mengen Oel. — Zerfällt beim Kochen mit *weingeistigem Kali* in Chlorkalium und Quadrichlornaphtalin A.

3. *Modification* X. Man behandelt Bichlornaphtalin X mit Chlorgas, wobei nicht merklich Salzsäuregas entweicht. Das Oel wird sehr dickflüssig durch die Bildung von kleinen Mengen der Modification C, die durch Zusammenschütteln mit wenig Aether abgeschieden wird. Die ätherische Lösung wird verdunstet.

Eigenschaften. Oelige Flüssigkeit.

Gibt bei der *Destillation* Salzsäuregas und Quadrichlornaphtalin E, und mit *weingeistigem Kali* dieselben Producte.

Chlorkern $C^{20}Cl^6H^2$.

Sechsfach-Chlornaphtalin.



$C^{20}Cl^6H^2$.

Laurent. *Rev. scient.* 12, 233; ferner *Compt. rend.* 16, 861.

Chlonaphtalase A, Laurent. *Quintichlornaphtylchlorür*, Kolbe.

Bildung und Darstellung. Trichlornaphtalin A wird bei höherer Temperatur lange Zeit mit Chlorgas behandelt. Enthält das Product Perchlornaphtalin, so zieht man es mit Aether aus, der letzteres nur sehr wenig löst.

Eigenschaften. Sechsseitige Säulen mit Winkeln von 120°; weich wie Wachs und lässt sich nach allen Richtungen drehen. Schmilzt und erstarrt bei 143°. Unzersetzt destillirbar.

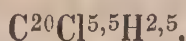
	Säulen.		LAURENT. Mittel.
20 C	120	35,88	36,00
2 H	2	0,60	0,66
6 Cl	213	63,52	
$C^{20}Cl^6H^2$	335	100,00	

Zersetzungen. Wird nicht verändert durch *Kali*, auch nicht durch verdünnte *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*. Wird durch *Vitriolöl* in der Wärme in kleiner Menge gelöst. — Kochende *Salpetersäure* verwandelt es langsam Chloroxynaphtalisoxyd $C^{20}Cl^6O^2,O^2$. LAURENT.

Löslich in etwa 20 Theilen *Aether;* leichter in *Steinöl*, kaum in *Weingeist.*

Anhang zu Sechsfach-Chlornaphtalin.

Chlonaphtalane A.



$C^{20}Cl^{5,5}H^{2,5}$.

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 232.

Bildung und Darstellung. Bei Behandlung von Bichlornaphtalin C in der Wärme mit Chlor erhält man ein Gemenge von Sechsfach-Chlornaphtalin A und Chlonaphtalane A, welches durch Krystallisation aus Aether und wenig Weingeist geschieden wird. Bei freiwilligem Verdunsten krystallisiren feine Nadeln von Sechsfach-Chlornaphtalin, dann feine und dickere Nadeln, darauf decanthirt man und erhält durch neues Verdampfen Chlonaphtalane.

Eigenschaften. Sechsseitige Säulen von 120°, der Axe parallel durchlöchert. Schwach gelblich, weich wie Wachs. Krystallisirt nach dem Schmelzen bei 131° in mikroscopischen Rosetten. Unzersetzt flüchtig; wird durch Kalihydrat nicht zerlegt.

LAURENT fand 37,53 Proc. Kohle und 0,83 Proc. Wasserstoff, berechnet 37,7 Kohle und 0,8 Proc. Wasserstoff.

Löslich in *Aether*, aber weniger als Quadrichlornaphtalin A; kaum in *Weingeist* löslich.

Chlorkern $C^{20}Cl^8$.

Perchlornaphtalin $C^{20}Cl^8$.

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 234.

Chlornaphtalis A, LAURENT. *Perchlornaphtylchlorür*, KOLBE. *Ueberchlornaphtalin*, GERHARDT.

Bildung und Darstellung. Man lässt auf fortwährend flüssig erhaltenes Trichlornaphtalin A lange Zeit Chlor einwirken, entfernt aus dem Product durch Aether das Sechsfach-Chlornaphtalin und behandelt den Rückstand mit siedendem Steinöl.

Eigenschaften. Schwach gelbe, leicht zerbrechliche, nadelförmige Säulen mit Winkeln von 112°30′ und 67°30′. Schmilzt bei 172°; unzersetzt flüchtig.

	Säulen.		LAURENT.
20 C	120	29,75	29,88
8 Cl	284	70,25	
$C^{20}Cl^8$	404	100,00	

LAURENT erhielt bei der Analyse noch 0,06 Proc. Wasserstoff.

Wird durch *Kali* nicht angegriffen.
Sehr wenig löslich in siedendem *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffchlorkern $C^{20}ClH^5O^2$.

Chlornaphtalinsäure.



$$C^{20}ClH^5O^6 = C^{20}ClH^5O^2,O^4.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 16, 861. — *Ann. Chim. Phys.* 74, 26; *Rev. scient.* 13, 592; Ausz. *Ann. Pharm.* 35, 292.
WOLFF u. STRECKER. *Ann. Pharm.* 75, 14.

Chloronaphtisinsäure, LAURENT; *Chloroxynaphtalinsäure*, GERHARDT.

Bildung. 1. Durch Kochen von Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin mit Salpetersäure; LAURENT erhielt später nur Chloroxynaphtalinchlorür und hält daher für möglich, dass die Säure aus diesem erst bei der Trennung beider mit sehr verdünntem weingeistigen Kali entstanden sei. — 2. Durch Kochen von Chloroxynaphtalinchlorür mit concentrirtem weingeistigen Kali. $C^{20}Cl^2H^4O^4 + KO,HO = C^{20}ClH^5O^6 + KCl$. LAURENT.

Darstellung. Man kocht Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin mit Salpetersäure, bis ein gelbes, nach dem Erkalten sehr dickes Oel entstanden ist, und mengt dieses mit Aether, wodurch eine gelbe Substanz (Chloroxynaphtalinchlorür mit oder ohne Chlornaphtalinsäure) abgeschieden wird; letztere mit concentrirtem weingeistigen Kali gekocht, löst sich völlig. Man verdünnt mit wenig Wasser und neutralisirt mit einer Säure, wo die Chlornaphtalinsäure beim Erkalten allmählig krystallisirt. LAURENT. — WOLFF u. STRECKER erhielten bei dieser Darstellung einmal eine Säure, die nicht das gewöhnliche goldgelbe Barytsalz, sondern ein purpurrothes lieferte, vielleicht Bi- oder Trichlornaphtalinsäure. WOLFF u. STRECKER.

Eigenschaften. Gelbe, durchsichtige, geruchlose, luftbeständige, lange, sehr zarte Nadeln, deren Enden unter dem Mikroscop einen einspringenden Winkel zeigen, weil sie aus zwei zusammengewachsenen Krystallen bestehen. Bisweilen kurze unregelmäfsige Krystalle, die aber auch den einspringenden Winkel zeigen. Schmilzt bei ungefähr 200°; krystallisirt beim Erkalten in Blättern, welche, aus rectangulären Säulen zusammengesetzt, an ihren Enden ebenfalls einen einspringenden Winkel haben. Ohne Zersetzung destillirbar. LAURENT.

			LAURENT. Bei 100° im Vacuum. Mittel.
20 C	120	57,6	57,00
5 H	5	2,4	2,45
Cl	35,5	16,8	16,68
6 O	48	23,2	23,87
$C^{20}ClH^5O^6$	208,5	100,0	100,00

Ist Alizarin, worin 1 At. H durch 1 At. Cl ersetzt ist, wie aus der Uebereinstimmung beider Substanzen in der Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und Zersetzungsproducten, besonders mit Salpetersäure, hervorgeht. WOLFF u. STRECKER.

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim Kochen mit *Salpetersäure* in Phtalsäure, Oxalsäure und Hydrochlor (wenn nicht etwa eine Chlorphtalsäure $C^{16}ClH^5O^6$ auftritt, WOLFF u. STRECKER), $C^{20}ClH^5O^6+2HO+8O=C^{16}H^6O^8+C^4H^2O^8+HCl$. LAURENT. — 2. Chlornaphtalinsäure lässt sich nach der Methode von MELSENS (Reduction durch Behandeln mit *Kaliumamalgam*, vgl. IV, 902), oder der von KOLBE (Reduction im Kreise der *Voltaischen Säule*, vgl. IV, 251), nicht zu Alizarinsäure reduciren. Wässrige Säure bildet mit Kaliumamalgam die dunkelrothe Lösung des Kalisalzes ohne alles Blau bei reflectirtem Lichte; nur wenig Säure wird hierbei zersetzt. Die Lösung der Säure in Kali wird im electrischen Strom blasser. WOLFF u. STRECKER.

Verbindungen. Löst sich nicht merklich in *Wasser*.

Löst sich in *Vitriolöl*, daraus durch Wasser fällbar.

Mit Salzbasen. — Chlornaphtalinsaure Salze, Chloronaphtisates. — Die Säure bildet sehr schöne, von gelb, durch orange bis karminroth gefärbte Salze. Papier mit einer verdünnten wässrigen Lösung der Säure getränkt, färbt sich in Ammoniakdämpfen sogleich roth. — Beim Destilliren liefern sie eine neue krystallische Materie und lassen ein Gemenge von Chlormetall und Kohle. — Salzsäure scheidet aus ihnen die Säure ab. — Sie sind fast unlöslich in Wasser. Sie werden, mit Ausnahme des Kalisalzes, aus dem in 30 Th. Wasser gelösten Ammoniaksalz durch doppelte Zersetzung erhalten.

Chlornaphtalinsaures Ammoniak. — Man fügt die Säure zu erhitztem, mit viel Wasser oder Weingeist verdünntem Ammoniak, wo das Salz beim Erkalten in karmesinrothen Nadeln krystallisirt. Liefert bei der Destillation viel Kohle und ein weifses Sublimat. LAURENT.

Chlornaphtalinsaures Kali. — Kalihydrat wird mit 10 bis 15 Th. Wasser oder Weingeist zum Kochen erhitzt und die Säure bis zur Sättigung hinzugefügt. Krystallisirt beim Erkalten in karmesinrothen strahligen Nadeln; mit wenig Weingeist zu waschen. Hält, bei 100° im Vacuum getrocknet, 18,07 Proc. Kali, ist daher $C^{20}ClKH^4O^6+Aq$. Rechnung = 18,46 Proc. KO. LAURENT.

Chlornaphtalinsaurer Baryt. — Chlorbarium fällt aus dem Ammoniaksalz, wenn es verdünnt ist, erst nach einiger Zeit, höchst zarte, seideglänzende Nadeln, nach dem Trocknen orange, unter dem Glättstein roth werdend. Hält, bei 100° im Vacuum getrocknet, 27,27 Proc. Baryt, ist also $C^{20}ClBaH^4O^6$. LAURENT. (Rechnung = 27,7 Proc. BaO.)

Chlorstrontium fällt orangegelbe Nadeln.

Chlornaphtalinsaurer Kalk. — Auf Zusatz von Chlorcalcium üllt sich die Lösung des chlornaphtalinsauren Ammoniaks nach einigen Minuten mit langen orangegelben Nadeln.

Das Ammoniaksalz gibt mit *Kalialaun* sogleich orangegelben Niederschlag, mit *schwefelsaurem Kadmiumoxyd* sogleich glänzend

zinnoberrothen Niederschlag, der unter dem Mikroscop aus gelben, zu zwei gekreuzten, Krystallen bestehend erscheint.

Es fällt *Bleizucker* orangegelb. Die in kochendem Weingeist gelöste Säure gibt mit weingeistigem Bleizucker schöne, seideglänzende, orangefarbene, vierseitige Nadeln. Es fällt *Bleiessig* orangeroth, *schwefelsaures Eisenoxydul* und *Eisenoxyd* braun, *Chlorkobalt* sogleich karmesinroth, nach dem Trocknen blutroth, dann unter dem Glättstein zinnoberroth. Es fällt *essigsaures Kupferoxyd* karminroth krystallisch, *Sublimat* rothbraun, *salpetersaures Silberoxyd* blutroth; bei heifser Fällung schwer und unter dem Mikroscop aus karminrothen Nadeln bestehend.

Chlornaphtalinsäure löst sich schwer in kochendem *Weingeist* und in *Aether*. Sie färbt weder mit Thonerde gebeiztes noch für Türkischroth geöltes und gebeiztes Garn. Wolff u. Strecker.

Anhang zur Chlornaphtalinsäure.

1. Besondere Säure aus Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin mit Salpetersäure.

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 74, 26.

Bildung und Darstellung. Entsteht durch 2- bis 3tägiges Kochen der öligen Modification des Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalins mit 6 Th. concentrirter Salpetersäure. Man trennt die saure Flüssigkeit vom Oel, verdunstet, trennt die sich abscheidende Phtalsäure und verdunstet weiter, bis der Rückstand zur Krystallmasse erstarrt. Diese mit wässrigem Ammoniak neutralisirt, zur Trockne abgedampft, in kochendem Wasser aufgenommen, von brauner, zäher Materie abfiltrirt und wieder abgedampft, lässt Rückstand, der, in kochendem Weingeist gelöst, nach 24 Stunden sehr wenig lösliches, kaum krystallisches, nicht weiter untersuchtes Salz absetzt. Die übrige Flüssigkeit wird durch Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden aufs Filter gebracht, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann mit 20 Theilen zum Kochen erhitzt, wobei sich nicht alles löst, allmählig Kleesäure hinzugesetzt, bis das Salz fast ganz zersetzt ist, filtrirt, verdampft, wobei sich eine wässrige und eine ölige Schicht bilden; letztere in Aether gelöst, von etwas Ungelöstem abfiltrirt, verdampft, lässt eine eigenthümliche ölartige Säure.

Gibt beim Destilliren beim Erkalten krystallisirende Substanz, nicht in Wasser, aber in Ammoniak löslich.

Die Säure ist löslich in *Wasser*; scheidet sich beim Abdampfen als Oelschicht ab.

Bildet mit *Ammoniak*, *Kali* und *Kalk* krystallisirbare Salze.

2. Oxychloronaphtalénose.



$C^{18}H^8Cl^6O^2$?

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 74, 26.

Bildung und Darstellung. Bei Darstellung von Chloroxynaphtalinchlorür aus *öligem* Zweifach-Hydrochlor-Trichlornaphtalin mit Salpetersäure. Die ätherische, von dem Chloroxynaphtalinchlorür (s. dieses) abfiltrirte Lösung freiwillig verdunstet, setzt kleine farblose Säulen und gelbliche Materie ab. Man decanthirt das Oel (dieses verwandelt sich bei der Destillation fast ganz in Trichlornaphtalin), wäscht die Krystalle mit wenig Aether, dann mit weingeistigem Kali und löst in kochendem Weingeist, wo beim Erkalten Oxychloronaphtalénose krystallisirt.

Eigenschaften. Schiefe rhombische Säulen oder Nadeln; farblos, sehr glänzend. Schmilzt gegen 160°; bei höherer Temperatur anscheinend unzersetzt destillirbar.

			LAURENT.
18 C	108	31,30	31,00
8 H	8	2,32	2,22
6 Cl	213	61,73	61,07
2 O	16	4,65	5,71
$C^{18}H^8Cl^6O^2$	345	100,00	100,00

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich in *Vitriolöl* ohne Färbung, wenig in *Weingeist* und in *Aether*.

Sauerstoffchlorkern $C^{20}Cl^2H^4O^2$.

Chloroxynaphtalinchlorür.



$$C^{20}Cl^2H^4O^4 = C^{20}Cl^2H^4O^2,O^2.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 16, 861. — *Ann. Chim. Phys.* 74, 26; *Rev. scient.* 13, 592; Ausz. *Ann. Pharm.* 35, 299.

Oxychlornaphtalose, Chloroxenaphtosoxyd, LAURENT. *Chloroxynaphtylchlorür*, GERHARDT.

Bildung. Beim Kochen von Zweifach-Hydrochlortrichlornaphtalin mit Salpetersäure, LAURENT.

Darstellung. Krystallisirtes Zweifach-Hydrochlortrichlornaphtalin wird mit Salpetersäure gekocht, bis gelbes, nach dem Erkalten sehr zähflüssiges Oel entstanden ist (aus der sauren Lösung krystallisirt beim Verdampfen Phtalsäure). Das Oel mit etwas Aether gemengt, setzt einen pulverigen gelben Absatz ab, der nach 1 bis 2 Tagen durch Decanthiren und Waschen mit Aether auf dem Filter gereinigt und in einer grofsen Menge kochenden Weingeists gelöst wird, wo sich beim Erkalten Nadeln des Chloroxynaphtalinchlorürs abscheiden. $C^{20}Cl^3H^5,2HCl + 4O = C^{20}Cl^2H^4O^4 + 3HCl$. LAURENT. — LAURENT erhielt das Chloroxynaphtalinchlorür bei der ersten Darstellung gemengt mit Chlornaphtalinsäure, Zweifach-Hydrochlor-Quadrichlornaphtalin und einer andern krystallischen Materie, später (*Rev. scient.* 13, 592) erhielt Er nur das oben erwähnte Oel, welches allein Chloroxynaphtalinchlorür, aber in sehr kleiner Menge, hielt.

Eigenschaften. Gelbe, glänzende, knieförmig gebogene Nadeln. Schmilzt bei 98°; sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt in rhombischen Tafeln.

			LAURENT.
20 C	120	52,00	53,3
4 H	4	1,76	1,8
2 Cl	71	31,30	30,7
4 O	32	14,04	14,2
$C^{20}Cl^2H^4O^4$	227	100,00	100,0

Früher fand LAURENT 56,04 Proc. Kohle und 2,54 Proc. Wasserstoff.

Zersetzungen. 1. Schwärzt sich am *Lichte*. — 2. Wird durch kochende *Salpetersäure* in Phtalsäure verwandelt. — 3. *Weingeistiges Kali* färbt es augenblicklich karmesinroth; dann löst sich alles in Wasser als Chlorkalium und chlornaphtalinsaures Kali.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich in *Vitriolöl* mit Mahagonifarbe, durch Wasser unverändert fällbar.

Löst sich sehr wenig in *Weingeist* oder *Aether*.

Sauerstoffchlorkern $C^{20}Cl^{5}HO^{2}$.

Ueberchlornaphtalinsäure.



$$C^{20}Cl^{5}HO^{6} = C^{20}Cl^{5}HO^{2},O^{4}.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 16, 861; *Rev. scient.* 13, 596.

Chloroxenaphtalesinsäure, LAURENT; *Ueberchloroxynaphtalinsäure*, GERHARDT.

Bildung und Darstellung. Beim Behandeln von Ueberchloroxynaphtalinchlorür mit Kali entsteht augenblicklich sehr schön karminrothe Materie, die durch Zusatz einer Säure Ueberchlornaphtalinsäure abscheidet. $C^{20}Cl^{6}O^{4} + KO,HO = C^{20}Cl^{5}HO^{6} + KCl$. Man reinigt durch Auflösen in Aether, Abdampfen der Lösung, Auflösen des krystallischen Absatzes in Weingeist und Zusatz von Kalilauge, wo sich sogleich ein Niederschlag von karminrothen Nadeln bildet. Diese auf einem Filter gesammelt, gewaschen und durch eine Säure zersetzt, lassen die Ueberchlornaphtalinsäure, die endlich aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt werden kann.

Eigenschaften. Gelb, krystallisch.

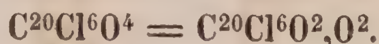
			LAURENT.
20 C	120	34,6	35,0
H	1	0,3	0,5
5 Cl	177,5	51,2	50,5
6 O	48	13,9	
$C^{20}Cl^{5}HO^{6}$	346,5	100,0	

Entsteht daher aus dem Ueberchloroxynaphtalinchlorür, wie die Chlornaphtalinsäure aus dem Chloroxynaphtalinchlorür. LAURENT.

Verbindungen. Bildet, in kochender weingeistiger Lösung mit Kali oder Ammoniak zusammengebracht, rothe oder karminrothe krystallische Salze, die nur in kochendem Wasser wenig löslich zu sein scheinen.

Sauerstoffchlorkern $C^{20}Cl^{6}O^{2}$.

Ueberchloroxynaphtalinchlorür.



$$C^{20}Cl^{6}O^{4} = C^{20}Cl^{6}O^{2},O^{2}.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 16, 861. — *Ann. Chim. Phys.* 74, 26; *Rev. scient.* 13, 595; Ausz. *Ann. Pharm.* 35, 292.

Chloroxenaphtalisoxyd, LAURENT; *Ueberchloroxynaphtylchlorür*, GERHARDT.

Bildung. Beim Kochen von Sechsfach-Chlornaphtalin mit Salpetersäure, neben Chlorphtalsäure, die in der sauren Lösung bleibt, einer öligen und einer andern krystallischen Materie, die beide nicht weiter untersucht sind. $C^{20}Cl^{6}H^{2} + 6O = C^{20}Cl^{6}O^{4} + 2HO$. LAURENT.

Darstellung. Da Sechsfach-Chlornaphtalin nur schwer durch Salpetersäure angegriffen wird, so ist für 10 Gr. desselben 3- bis 4tägiges Kochen erforderlich, wodurch gelbes, in der kochenden Salpetersäure schmelzendes Harz entsteht. Man verdünnt mit wenig Wasser, kocht und decanthirt. Das Harz wird zerrieben und, nachdem durch Digestion mit Aether das Oel ausgezogen, der Rückstand in kochendem Steinöl gelöst, woraus sich das Ueberchloroxynaphtalinchlorür schon einige Grade unter dem Siedpunkte wieder absetzt, und nochmals aus kochendem Steinöl umkrystallisirt wird. Die Lösung mit Steinöl setzt bei vollständigem Erkalten eine zweite Materie ab, die unter der Loupe in orangefarbenen Körnern erscheint, und von der Laurent meint, dass sie durch das kochende Steinöl, welches sich dabei braun färbt, allmählich verändert würde.

Eigenschaften. Krystallisirt aus kochendem Aether oder Steinöl in leichten gelben, stark glänzenden Blättchen. Schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur und verflüchtigt sich dann gröfstentheils unzersetzt.

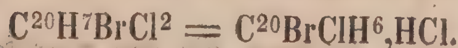
			Laurent.
20 C	120	33,0	33,3
6 Cl	213	58,2	56,7
4 O	32	8,8	10,0
$C^{20}Cl^{6}O^{4}$	365	100,0	100,0

Zersetzungen. 1. Wird durch siedende *Salpetersäure* wahrscheinlich in Chlorphtalsäure verwandelt. — 2. *Kali* und *Ammoniak* bilden Chlormetall und Ueberchlornaphtalinsäure.

Unlöslich in *Wasser* und *Weingeist;* sehr wenig in siedendem *Aether,* ziemlich in siedendem *Steinöl* löslich.

Bromchlorkern $C^{20}BrClH^{6}$.

Hydrochlor-Chlorbromnaphtalin.



$$C^{20}H^{7}BrCl^{2} = C^{20}BrClH^{6},HCl.$$

Laurent. *Rev. scient.* 13, 580.

Bronaphtassubchlorür, Laurent. *Gebromtes Naphtalinchlorür*, Gerhardt.

Bildung und Darstellung. Leitet man Chlor in rohes Bromnaphtalin, so verdickt sich dasselbe und scheidet eine krystallische Substanz ab. Man verdünnt das Product mit wenig Aether, lässt 24 Stunden stehen, decanthirt das Oel, wäscht das Krystallpulver mit Aether und löst in einer grofsen Menge siedenden Aethers, wo es beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt.

Eigenschaften. Rhombische Tafeln, von einer schiefen rhombischen Säule abgeleitet; dem Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin ähnlich. Fig. 81, durch Vorherrschen der Fläche i tafelförmig; u':i = 121° bis 122°. Schmilzt bei 165°; krystallisirt beim Erkalten in sehr deutlichen rhombischen Tafeln.

	Tafeln.		Laurent.
20 C	120	43,2	43,0
7 H	7	2,5	2,6
Br	80	28,8	
2 Cl	71	25,5	
$C^{20}BrClH^6,HCl$	278	100,0	

Entwickelt bei der *Destillation* Brom und eine Wasserstoffsäure.

Zweifach-Hydrochlor-Bromchlornaphtalin.



$$C^{20}H^8BrCl^3 = C^{20}BrClH^6,2HCl.$$

Laurent. *Compt. rend.* 21, 25. — *Compt. chim.* 1850, 1; Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 399; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 498.

Bichlorobromure de Naphtaline, Laurent.

Bildung und Darstellung. Man übergiefst β-Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin mit Brom, und lässt in einem verschlossenen Glase 48 Stunden lang stehen, entfernt durch Waschen mit lauwarmem Weingeist das überschüssige Brom und das unveränderte Chlorür und löst in kochendem Aether, woraus das neue Product beim Erkalten krystallisirt.

Eigenschaften. Farblose 4seitige oder 8seitige rhomboidale Säulen, deren scharfe Seitenkanten gewöhnlich durch unregelmäfsige Flächen abgestumpft sind; Fig. 81, i:u = 103°30′, u′:u′ 103° ungefähr, ist also isomorph mit dem β-Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin. Laurent.

	Säulen.		Laurent.
20 C	120	38,20	38,06
8 H	8	2,55	2,56
Br	80	25,47	
3 Cl	106,5	33,78	
$C^{20}BrClH^6,2HCl$	314,5	100,00	

Wird durch *weingeistiges Kali* sowohl, als auch bei der *Destillation* zersetzt.

Löst sich in *Aether* leichter als das gewöhnliche α-Zweifach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin, weniger leicht aber als die βModification desselben.

Bromchlorkern $C^{20}BrCl^2H^5$.

Brombichlornaphtalin. $C^{20}BrCl^2H^5$.

Laurent. *Rev. scient.* 12, 214.

Chlorbronaphtise A, Laurent. *Zweifach-gechlortes-gebromtes Naphtalin*, Gerhardt. *Chlorbromnaphtylchlorür*, Kolbe.

Bildung und Darstellung. Man übergiefst Bichlornaphtalin AD mit Brom in geringem Ueberschuss, und läfst in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse 1 bis 2 Tage stehen, wo Hydrobrom entweicht; man entfernt zuerst das überschüssige Brom durch Wa-

schen mit wenig Weingeist und etwas Ammoniak und löst den Rückstand darauf in siedendem Weingeist. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung, während etwa vorhandenes Bichlornaphtalin in der weingeistigen Mutterlauge zurückbleibt.

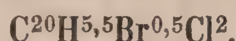
Eigenschaften. Farblos; von Wachsconsistenz. Krystallisirt aus Weingeist in feinen Nadeln, aus Aether bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in sechsseitigen Nadeln, mit Winkeln von 120° bis 121°. Schmilzt gegen 80°, und erstarrt beim Erkalten zu Rechtecken, welche von Diagonalen durchkreuzt sind. Nach vollständigem Erkalten erscheint die Oberfläche der Masse moirirt. Unzersetzt destillirbar.

			LAURENT.
20 C	120	43,5	44,5
5 H	5	1,8	1,9
Br	80	29,0	
2 Cl	71	25,7	
$C^{20}BrCl^{2}H^{5}$	276	100,0	

Kali ist ohne alle Einwirkung.
Ziemlich löslich in *Weingeist*; leicht in *Aether*.

Anhang zum Bromchlorkern $C^{20}BrCl^{2}H^{5}$.

Chlorebronaphtine, LAURENTS.


$C^{20}H^{5,5}Br^{0,5}Cl^{2}$.

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 205.

Bildung und Darstellung. Man behandelt Bichlornaphtalin X mit Brom, kocht das entstandene *ölige Bromür* mit weingeistigem Kali, wo Bromkalium entsteht, und fällt mit Wasser das ölige, bald erstarrende Product; dieses enthält noch ein Oel, von dem es durch Pressen zwischen Papier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aetherweingeist zu reinigen ist.

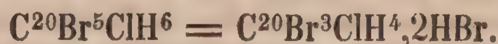
Eigenschaften. Farblose Nadeln; schmilzt bei 47°, erstarrt zu Rechtecken, die von 2 mit Nadeln versehenen Diagonalen durchkreuzt sind. Unzersetzt flüchtig; wird durch *Kali* nicht angegriffen.

LAURENT fand 51,1 Proc. Kohle und 2,3 Proc. Wasserstoff; berechnet 51,0 Proc. Kohle und 2,3 Proc. Wasserstoff.

Ist kein Gemenge der Radicale $C^{20}Cl^{2}H^{6}$ und $C^{20}BrCl^{2}H^{5}$, weil 1. das Bichlornaphtalin nur die Modification X sein könnte, die flüssig ist, und 2., weil andere dieser correspondirende Verbindungen existiren, die keine Gemenge sind. LAURENT.

Bromchlorkern $C^{20}Br^{3}ClH^{4}$.

Zweifach-Hydrobrom-Tribromchlornaphtalin.


$C^{20}Br^{5}ClH^{6} = C^{20}Br^{3}ClH^{4},2HBr$.

LAURENT. *Rev. scient.* 13, 92; ferner *Compt. chim.* 1850, 8.

Chlorabronaphtesbromür, LAURENT. *Gebromgechlortes Naphtalinbibromür*, GERHARDT.

Bildung und Darstellung. Entsteht durch Behandlung von Chlornaphtalin (dem ersten Antheil, der bei der Destillation übergeht) mit Brom. Es findet heftiges Aufbrausen statt, durch Entwicklung von

Hydrobrom, und bei überschüssigem Brom bilden sich in der Ruhe Krystalle, die man in sehr viel kochendem Aether löst, woraus beim Erkalten sehr kleine, stark glänzende Säulen der Verbindung krystallisiren.

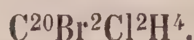
Eigenschaften. Säulen des ein- und eingliedrigen Systems. Fig. 132, ohne Flächen u und x nebst Flächen q; w:v = 96°; y:w = 85°; y:v = 102°30′; v:e = 125°; y:e = 135°; w:e = 124°; e:q = 114°: v′:q = 121°; w:q = 120°; v:q = 136°; LAURENT (*Compt. chim.* 1850, 8 berichtigte Beschreibung.)

	Säulen.		LAURENT. Mittel.
20 C	120	21,38	21,87
6 H	6	1,07	1,17
Cl	35,5	6,33	
5 Br	400,0	71,22	
$C^{20}Br^{3}ClH^{4},2HBr$	561,5	100,00	

Wird vor dem Schmelzen roth; entwickelt bei 100° Bromdampf, schmilzt gegen 110°, entwickelt dann viel Brom und Hydrobrom und hinterlässt ein Oel, welches beim Erkalten in Vierecken krystallisirt, welche durch zwei mit Nadeln versehene Diagonalen durchkreuzt sind (also wie bei Trichlornaphtalin).

Bromchlorkern $C^{20}Br^{2}Cl^{2}H^{4}$.

Bibrombichlornaphtalin.



$C^{20}Br^{2}Cl^{2}H^{4}$.

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 222; ferner *Compt. rend.* 14, 380.

Bildung. Existirt nach LAURENT *in zwei isomeren Modificationen: Modification α (Chlorebronaphtose b,* LAURENT*), durch Einwirkung von Brom auf Bichlornaphtalin, und Modification β (Bromechlonaphtose b,* LAURENT*), durch Einwirkung von Chlor auf Bibromnaphtalin entstehend.*

1. *Modification α.* Man übergiefst Bichlornaphtalin F mit Brom; es entwickelt sich Hydrobrom und nach einigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu Nadeln. Diese werden mit Aether gewaschen und in wenig warmem Aether gelöst.

Eigenschaften. Kleine, glänzende, 1- und 1gliedrige Säulen. Winkel der Flächen 101°30′ — 102°50′ — 101°15′. Schmilzt gegen 170°, krystallisirt beim Erkalten in Nadeln und zeigt, wie die Trichlornaphtaline, Dimorphismus; schmilzt man nämlich von Neuem einen Theil, so krystallisirt ein Theil der geschmolzenen Masse wieder in Nadeln; zugleich bemerkt man aber eine zweite Krystallisation, undurchsichtige vierseitige Körper, welche die Nadeln überziehen; schmilzt man alles, so erhält man keine Nadeln mehr.

			LAURENT.
20 C	120	34,25	34,43
4 H	4	1,14	1,26
2Br, 2 Cl	231	64,61	
$C^{20}Br^{2}Cl^{2}H^{4}$	355	100,00	

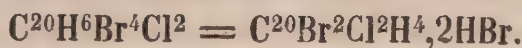
Wird durch *Kali* oder *Destillation* nicht zersetzt.
Kaum löslich in *Weingeist* und in *Aether*, auch beim Kochen.

2. *Modification β*. Durch Behandlung von Bibromnaphtalin mit Chlor.

Eigenschaften. Setzt sich bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen, 1- und 1gliedrigen Säulen ab, die weit höher als breit sind. Neigung der Flächen 102°10′ — 103° — 101°20′. Schmilzt bei 160° und destillirt unverändert; erstarrt beim Erkalten zur fasrigen Masse.

Laurent fand 33,90 Proc. Kohle und 1,11 Proc. Wasserstoff.
Kali ist ohne Einwirkung.
Kaum löslich in *Aether* und siedendem *Weingeist.*

Zweifach-Hydrobrom-Bibrombichlornaphtalin.



$C^{20}H^{6}Br^{4}Cl^{2} = C^{20}Br^{2}Cl^{2}H^{4},2HBr.$

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 59, 196; ferner *Rev. scient.* 6, 79. — 13, 87.

Chlonaphtesebromür, Laurent. *Dekahexylsuperbromid*, Berzelius. *Chlordibromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff*, Kolbe. *Zweifach-gechlortes Naphtalinbibromür*, Gerhardt.

Bildung und Darstellung. Man übergiefst in einem verschliefsbaren Glase Bichlornaphtalin mit Brom und bindet den Stöpsel fest. Das Bichlornaphtalin löst sich zuerst in dem Brom, darauf wird das Ganze allmählich zur festen krystallischen Masse. Beim Oeffnen des Glases entweicht kein Hydrobrom. Man entfernt durch Waschen mit Aether das überschüssige Brom und etwa vorhandenes nicht angegriffenes Bichlornaphtalin, löst den Rückstand in Weingeist oder kochendem Aether, oder erhitzt ihn mit Aether im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° (nicht höher) und lässt durch Abkühlen krystallisiren.

Eigenschaften. Kleine, glänzende Krystalle, sehr ähnlich dem 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin; Fig. 83: u′:u = 101°30′; i:u = 94°30′; oft sind die α-Flächen durch Vergröfserung der Flächen i ganz verdrängt; α:u = 133°; α:i = 121—122°. Farblos.

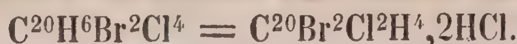
			Laurent.
20 C	120	23,99	23,50
6 H	6	1,05	1,05
2 Cl	71	13,83	
4 Br	320	61,13	
$C^{20}Cl^{2}Br^{2}H^{4},2HBr$	517	100,00	

Zersetzungen. 1. *Schmilzt* wenig über 100°, färbt sich dabei sogleich roth und entwickelt Bromdampf. Erhitzt man so lange als sich noch Brom entwickelt, so bleibt Bichlornaphtalin C zurück, welches durch Brom wieder in das Bromür verwandelt wird. — 2. Wird durch Kochen mit *weingeistigem Kali* nur schwierig zersetzt; Wasser fällt dann aus der Lösung eine Substanz, die durch Krystallisation aus Aetherweingeist Nadeln liefert, während ein Oel gelöst bleibt. Die Nadeln

schmelzen bei 55°, verflüchtigen sich ohne Zersetzung, lösen sich sehr leicht in Weingeist und in Aether und halten 41,8 Proc. C und 1,7 Proc. H, daher sie LAURENT als $C^{20}H^{4\,5/6}Br1^{1}/_{6}Cl^{2}$, oder als ein Gemenge von 5 At. $C^{20}BrCl^{2}H^{5}$ mit 1 At. $C^{20}Br^{2}Cl^{2}H^{4}$ betrachtet. Also wirkt Kali der Wärme ähnlich, d. h. es entzieht das Brom als solches, nicht als Hydrobrom, und bildet ein Radical oder ein Gemenge von zwei Radicalen, welche durch Destillation nicht zersetzbar sind. — 3. Erhitzt man das Bromür mit *Aether* im zugeschmolzenen Rohre auf 120 bis 130°, so krystallisirt es beim Erkalten nicht mehr, und man erhält beim Abdampfen Nadeln, welche Bichlornaphtalin C zu sein scheinen.

Wenig löslich in kaltem *Weingeist* und in kaltem *Aether*.

Zweifach-Hydrochlor-Bibrombichlornaphtalin.



$$C^{20}H^{6}Br^{2}Cl^{4} = C^{20}Br^{2}Cl^{2}H^{4},2HCl.$$

LAURENT. *Rev. scient.* 13, 582.

Bronaphtéschlorür, LAURENT; *Bichlorbromnaphtyl-Bichlorwasserstoff*, KOLBE; *Zweifach-gebromtes Naphtalinbichlorür*, GERHARDT.

Darstellung. Man leitet Chlor über geschmolzenes Bibromnaphtalin; es bildet sich ein sehr dickes Oel, welches, mit etwas Aether verdünnt, ein krystallisches Pulver des Chlorürs absetzt. Dabei bildet sich noch ein anderes Oel, welches durch überschüssiges Chlor von Neuem das Chlorür und neben diesem 2fach-Hydrochlor-Bibromtrichlornaphtalin und ein neues Oel liefert.

Eigenschaften. Farblose, lange, 2- und 1gliedrige Säulen; Fig. 79 ohne die Flächen i; u:u = 90° bis 91°; x:x = 122° bis 123°; u:x = 129°. Schmilzt gegen 155° und erstarrt beim Erkalten in Säulen.

			LAURENT.
20 C	120	28,03	28,14
6 H	6	1,40	1,51
2 Br, 4 Cl	302	70,57	
$C^{20}Br^{2}Cl^{2}H^{4},2HCl$	428	100,00	

Zersetzt sich bei der *Destillation*, entwickelt Brom, eine Wasserstoffsäure, und bildet β-Bromtrichlornaphtalin und A-Quadrichlornaphtalin. — *Weingeistiges Kali* verwandelt es in ein in Nadeln krystallisirendes, in Aether ziemlich lösliches Product.

Sehr wenig löslich in *Weingeist* und in *Aether*.

Anhang zum Bromchlorkern $C^{20}Br^{2}Cl^{2}H^{4}$.

1. Bromure de Chlorébronaphtine, LAURENTS.



$$C^{20}H^{,5}Br^{4,5}Cl^{2}\ ?$$

LAURENT. *Rev. scient.* 13, 89.

Bildung und Darstellung. Man übergiefst C-Bichlornaphtalin mit überschüssigem Brom, setzt einige Tage der Sonne aus, wobei sich Krystalle absetzen, die man mit Aether wäscht, dann im zugeschmolzenen Rohr bei 100° in Aether löst und erkalten lässt. Man sucht mit der Pincette die Krystalle aus, welche folgende Form haben: Fig. 65: i:i = 108°; i:u hinter t = 102°; i:u' = 120°; u:u = 102°30'; i rechtes : u = 125°. Also sind sie nicht dem 2- und 2gliedrigen System zugehörig; wohl 2- und 1gliedrig oder 1- und 1gliedrig.

			Laurent.
20 C	120	77,44	22,09
5,5 H	5,5	1,00	1,11
4,5 Br, 2 Cl	431	21,56	
$C^{20}H^{5/5}Br^{4/5}Cl^{2}$	556,1	100,00	

Die Analyse muss wiederholt werden, da die gefundene Zusammensetzung, wie die Eigenschaften denen des 2fach-Hydrobrom-Bibrombichlornaphtalins ähnlich sind, Laurent.

Entwickelt beim *Erhitzen* Brom mit wenig weifsen Dämpfen und hinterlässt eine leicht schmelzbare Substanz.

Löst sich kaum in *Aether*.

2. *Bromure α*, Laurents. — Mit obiger Substanz krystallisirt aus dem Aether diese. Grade rhombische Säulen; Fig. 63: u′:u = 106°30′; p:y = 135°. Entwickelt beim Erhitzen Brom, lässt einen öligen Rückstand, der sehr langsam erstarrt.

In kochendem *Aether* fast unlöslich.

3. *Bromure β*, Laurents. — Findet sich den Krystallen des Bromure α beigemengt. Fig. 75, ohne Flächen m. Grade rhombische Säulen: u′:u = 100°; y:y = 126°; u′:u = 61°.

Entwickelt beim *Erhitzen* Brom und weifse Dämpfe. Ist unlöslich in *Aether*.

4. *Radical δ*, Laurents. — Ebenfalls den vorigen beigemischt. Schiefe, rhomboidische Säulen. Fig. 121: y:u = 109°; y:v = 107°30′; u:v = 108°. Verflüchtigt sich ohne Zersetzung, muss also ein Radical sein; vielleicht $C^{20}H^{5}BrCl^{2}$ oder $C^{20}H^{4}Br^{2}Cl^{2}$; wahrscheinlich hatte der Aether bei 100° Brom entzogen.

In *Aether* fast unlöslich.

5. Chlorenbronaphtone B, Laurents.



$C^{20}H^{4,5}Br^{2}Cl^{1,5}$.

Laurent. *Rev. scient.* 12, 215.

Bildung und Darstellung. Beim Mischen von Brom mit rohem Hydrochlor-Chlornaphtalin entweicht eine Wasserstoffsäure und nach 24 Stunden ist der Boden des Gefäfses mit kleinen Krystallen bedeckt, die durch Abgiefsen des Oeles und Waschen mit Aether leicht zu reinigen sind.

Eigenschaften. Farblose, glänzende, durchscheinende, sehr kleine schiefe Säulen mit schiefer Basis, Flächenwinkel 100° bis 103°, Neigung der Basis zu einer Fläche ungefähr 100°. Unzersetzt flüchtig.

Laurent fand 36,00 Proc. Kohle und 1,36 Proc Wasserstoff; berechnet 25,9 Proc. Kohle und 1,3 Proc. Wasserstoff.

Kann nach Laurent aus dem Hydrochlor-Chlornaphtalin entstanden sein, da es aber nur in sehr kleiner Menge entsteht, so hält er für wahrscheinlicher, dass dieses eine kleine Menge Chlonaphtène $C^{20}Cl^{1/5}H^{6/5}$, enthalten habe, und es aus letzterem entstanden sei.

Fast unlöslich in *Weingeist* und *Aether*.

6. Bromenchlonaphtose A, Laurents.



$C^{20}H^{4}Br^{1,5}Cl^{2,5}$.

Laurent. *Rev. scient.* 12, 228.

Bildung und Darstellung. Geschmolzenes Bibromnaphtalin mit Chlor behandelt, bildet neben anderen ein öliges Product. Wird dieses durch mehr-

tägiges Stehen mit wenig Aether von den festen Producten getrennt, der Aether verjagt, das Oel wieder in der Wärme mit Chlor behandelt, das flüssige Product durch Aether von festen Materien getrennt und nach Verjagung des Aethers im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, so entsteht ein sehr dickes Oel (wahrscheinlich $C^{20}Br^{1,5}Cl^{2,5}H^{4}$,HCl oder $C^{20}Br^{1,5}Cl^{2,5}H^{4}$,2HCl), das durch Aether von den festen Producten befreit und mit weingeistigem Kali gekocht, ein Gemenge von Bromenchlonaphtose A (sehr löslich in Aether) und Bromenchlonaphtose B (fast unlöslich in Aether) absetzt, die man durch Aether trennt und durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt.

Eigenschaften. Gleicht sehr dem Trichlornaphtalin A; krystallisirt in 6seitigen Säulen oder Nadeln von 120°, die Spitzen abgerundet; weich wie Wachs, schmilzt beim Zusammendrücken. Schmilzt bei 115°, krystallisirt beim Erkalten in mikroscopischen Rosetten; unzersetzt flüchtig; wird nicht zersetzt durch Kalihydrat.

			LAURENT. Mittel.
20 C	120	36,4	36,17
4 H	4	1,2	1,65
1,5 Br	120	35,6	33,55
2,5 Cl	88,75	26,8	27,99
$C^{20}Br^{1,5}C^{2,5}H^{4}$	332,75	100,0	99,36

Sehr löslich in *Aether*, wenig löslich in *Weingeist.*

Bromchlorkern $C^{20}BrCl^{3}H^{4}$.

Bromtrichlornaphtalin $C^{20}BrCl^{3}H^{4}$.

LAURENT. *Compt. rend.* 14, 380. Ferner *Rev. scient.* 12, 225.

Bildung. Existirt nach LAURENT *in drei verschiedenen Modificationen, die unter verschiedenen Umständen gebildet werden.*

2. *Modification α.* (Chloribronaphtose a, LAURENT.) Man übergiefst Trichlornaphtalin a mit Brom, wobei es sich löst, ohne sich zu zersetzen. Die Lösung mehrere Tage lang der Sonne ausgesetzt, entwickelt Hydrobrom, und gibt Bromtrichlornaphtalin, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aetherweingeist zu reinigen.

Eigenschaften. Farblose, sechsseitige Säulen, deren Winkel 117°30′ und zwei 125° sind; ist weich, wie Wachs, und lässt sich nach allen Richtungen drehen, ohne zu zerbrechen. Nach dem Schmelzen krystallisirt es bei 105° bis 106° in mikroscopischen Rosetten. Unzersetzt flüchtig

			LAURENT.
20 C	120	38,99	38,91
4 H	4	1,29	1,29
Br, 3 Cl	186,5	59,72	
$C^{20}BrCl^{3}H^{4}$	310,5	100,00	

2. *Modification β.* (Bromachlonaphtose a, LAURENT.) Man leitet über Bichlornaphtalin, das anfänglich bis zum Schmelzen erhitzt wird, einen Strom Chlorgas. Man erhält ein dickes öliges Gemenge von Zweifach-Hydrochlor-Bibrombichlornaphtalin und einem

Oel; dieses mit Aether vermischt und ruhig hingestellt, gibt Krystalle des festen Chlorürs, während das Oel gelöst bleibt. Die Krystalle mit weingeistigem Kali gekocht, bilden Bromtrichlornaphtalin, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aetherweingeist gereinigt wird.

Eigenschaften. Gleicht vollständig dem Quadrichlornaphtalin A, nur sind die Krystalle weit schöner und deutlicher. Sechsseitige Säulen, deren 4 Winkel 120°30′ und 2 Winkel 119° betragen. Weich wie Wachs; nach dem Schmelzen erstarrt es gegen 110° zu mikroscopischen Rosetten. Unzersetzt flüchtig und nicht durch *Kali* zersetzbar.

LAURENT fand 38,91 Proc. Kohle und 1,30 Proc. Wasserstoff.

Ziemlich löslich in *Aether*, jedoch weniger als die Modification α, kaum in *Weingeist*.

3. *Modification* γ. (Bromachlonaphtose b, LAURENT.) Bei der Destillation von 2fach-Hydrobrom-Bibrombichlornaphtalin erhält man unter Entwicklung von Brom und sauren Dämpfen in der Vorlage ein Gemenge von Trichlornaphtalin A und Bromtrichlornaphtalin γ; dem Gemenge entzieht Aether Trichlornaphtalin und läfst ein weifses Pulver, das man mit mehr Aether kocht; bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung setzen sich kleine vollkommen deutliche, glänzende Säulen ab.

Eigenschaften. Schiefe Säulen, mit schiefer Basis; Neigung der Seiten 102°30′; Neigung der Flächen zu der Basis 101° und 103°. Unzersetzt flüchtig.

LAURENT fand 39,04 Proc. Kohle und 1,48 Proc. Wasserstoff.

Sehr wenig löslich in *Weingeist* und siedendem *Aether*.

Bromanchlonaphtone A LAURENTS.



$C^{20}H^{4,5}Br^{0,5}Cl^{3}$?

LAURENT *Rev. scient.* 12, 216.

Bildung und Darstellung. Man leitet Chlor in Bromnaphtalin, befreit nach kurzer Zeit das erhaltene Oel durch Mischen mit wenig Aether von einigen festen Materien, entfernt den Aether und leitet wieder Chlor in das gelinde erwärmte Oel, bis es wieder krystallische Materien absetzt. Man entfernt diese durch Aether und kocht das Oel mit weingeistigem Kali. (Das Oel ist wohl $C^{20}Br^{0,5}Cl^{3}H^{4,5}$+HCl oder +2HCl.) Durch Krystallisation aus kochendem, mit wenig Weingeist versetztem Aether und freiwilliges Verdunsten zu reinigen.

Eigenschaften. Sehr ähnlich dem Trichlornaphtalin A, aber viel schönere Krystalle; diese sind 6seitige Säulen von 120°; spaltbar parallel der Achse. Weich wie Wachs, nach allen Richtungen drehbar. Schmilzt bei 106°, erstarrt zu mikroscopischen Rosetten. Unzersetzt destillirbar.

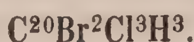
			LAURENT.
20 C	120	44,45	44,03
4,5 H	4,5	1,66	1,62
0,5 Br,3Cl	146,5	53,89	
$C^{20}Br^{0,5}Cl^{3}H^{4,5}$	271,0	100,00	

(0,500 Bromanchlonaphtone, durch Kalk zersetzt, brauchten 0,710 Silber zur Fällung, berechnet 0,700 Silber; der Niederschlag entwickelte durch Chlor Brom.)

Ziemlich in *Aether*, sehr wenig in *Weingeist* löslich.

Bromchlorkern $C^{20}Br^2Cl^3H^3$.

Bibromtrichlornaphtalin.



$C^{20}Br^2Cl^3H^3$.

Laurent. *Rev. scient.* 12, 231.

Trichlorobromnaphtylbromür, Kolbe.

Existirt nach Laurent *in zwei isomeren Modificationen.*

1. *Modification α.* (Broméchlonaphtuse b, Laurent.) Durch Kochen von 2fach-Hydrochlor-Bibromtrichlornaphtalin mit weingeistigem Kali entsteht ein weifses Pulver, das man in einer grofsen Menge siedenden Aethers oder besser siedenden Steinöls auflöst und krystallisiren läfst. Die ätherische Mutterlauge enthält eine kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz gelöst.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Aether bei freiwilligem Verdunsten in kleinen, sehr glänzenden Säulen des ein- und eingliedrigen Systems. Fig. 124, ohne Flächen z, nebst Flächen e; v:u = 101°30′; y:w = 101°30′; y:v = 101°; e:u = 132°; e:y = 115°; e:v = 115°30′. Krystallisirt nach dem Schmelzen bei 165° in langen Säulen. Unzersetzt flüchtig.

Wird durch *Kali* nicht angegriffen.

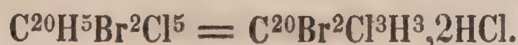
			Laurent.
20 C	120	31,13	31,27
3 H	3	0,80	0,90
2 Br,3 Cl	266,5	68,07	
$C^{20}Br^2Cl^3H^3$	389,5	100,00	

2. *Modification β.* (Chloribronaphtuse.) Man übergiefst 2fach-Hydrochlor-Bichlornaphtalin mit Brom, und setzt das Gemisch 4 Wochen lang der Sonne aus. Aether entzieht der Masse dann Oel und eine krystallisirbare Substanz und lässt Bibromtrichlornaphtalin, welches in Aether fast unlöslich ist. $C^{20}H^8Cl^4 + 6Br = C^{20}Br^2Cl^3H^3 + 4HBr + HCl$.

Weifses Pulver; schmilzt und krystallisirt beim Erkalten in Rectangeln, die durch zwei Diagonalen durchkreuzt sind.

			Laurent.
20 C	120	30,80	30,90
3 H	3	0,78	1,10
3 Cl	106,5	27,35	
2 Br	160,0	41,07	
$C^{20}Br^2Cl^3H^3$	389,5	100,00	

Zweifach-Hydrochlor-Bibromtrichlornaphtalin.



$C^{20}H^5Br^2Cl^5 = C^{20}Br^2Cl^3H^3,2HCl.$

LAURENT. *Rev. scient.* 13, 583. Ferner *Compt. chim.* 1850, 1; Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 301.

Bronaphteseperchlorür (die Verbindung wurde von LAURENT zuerst unter diesem Namen beschrieben, und ihre Formel: $C^{20}H^6Br^2,Cl^5$ geschrieben), *Bromèchlonaphtischlorür*, LAURENT. *Trichlorobromnaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff*, KOLBE.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von Chlorgas auf Zweifach-Hydrochlor-Bibrombichlornaphtalin.

Eigenschaften. Säulen des ein- und eingliedrigen Systems, solchen des zwei- und eingliedrigen sehr ähnlich. Fig. 124, ohne Flächen z, nebst Flächen q, b, k, d; u:v = 110°; y:k = 119°; w:y = 101°; k:l = 77° ungefähr; q:d = 93°; d:t = 106°. Ist von LAURENT auch in rhombischen Säulen erhalten worden. Schmilzt gegen 150°, krystallisirt beim Erkalten in rhombischen Tafeln. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bleibt es beim Erkalten weich, durchsichtig, und erstarrt nur zum Theil zu einer nicht krystallischen Masse, die nun gelinde erhitzt in rhombischen Tafeln krystallisirt.

Zersetzungen. Entwickelt beim *Destilliren* Brom, eine Wasserstoffsäure, und liefert aufserdem drei Substanzen (vergl. bei Bromachlonaphtune B VII, 77). — Wird von siedendem *weingeistigem Kali* in Bibromtrichlornaphtalin α verwandelt. (LAURENT hatte früher bei dieser Zersetzung ein anderes Radical, *Chlorénbronaphtune* $C^{20}Br^{1/5}Cl^3H^{3/5}$ erhalten; vergl. *Rev. scient.* 12, 229.)

Sehr wenig löslich in *Aether*.

Anhang zum Bromchlorkern $C^{20}Br^2Cl^3H^3$.

Bromachlonaphtune, B LAURENTS.



$C^{20}BrCl^{3,5}H^{3,5}.$

LAURENT. *Rev. scient.* 12, 230.

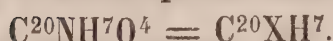
Bildung und Darstellung. Durch Destillation von 2fach-Hydrochlor-Bibromtrichlornaphtalin; dabei entweicht Brom, eine Wasserstoffsäure, und man erhält: 1. Bromachlonaphtune B; 2. ein Chlorür oder Chlorobromür der Reihe A, das in 6seitigen Säulen von 120° krystallisirt und in kochendem Wasser schmilzt; 3. sehr wenig einer aus Aether in kleinen undurchsichtigen Warzen krystallisirenden Materie; weniger löslich in Aether als 2, aber leichter als 1. — Man entfernt 2 und 3 durch Ausziehen mit Aether, löst die Bromachlonaphtune in sehr viel kochendem Aether und lässt durch freiwiliiges Verdunsten krystallisiren.

Sehr kleine schiefe Säulen mit schiefer Basis: Fig. 81, u:u′ = 101°; i:m = 100° bis 103°; i:u = 100° bis 103°. Erstarrt nach dem Schmelzen zuweilen rasch zur undurchsichtigen Masse, zuweilen zu schönen Nadeln.

LAURENT fand 36,83 Proc. Kohle und 1,11 Proc. Wasserstoff, berechnet 36,83 Proc. Kohle und 1,07 Proc. Wasserstoff.

Nitrokern $C^{20}XH^7$.

Nitronaphtalin.


$C^{20}NH^7O^4 = C^{20}XH^7$.

LAURENT (1835). *Ann. Chim. Phys.* 59, 376; *Ann. Pharm.* 19, 38; *J. pr. Chem.* 8, 13. — *Ann. Chim. Phys.* 66, 152. — *Rev. scient.* 6, 88; ferner 13, 68.
MARIGNAC. *Ann. Pharm.* 38, 1.
ZININ. *J. pr. Chem.* 27, 140; *Ann. Pharm.* 44, 283.
PIRIA. *Compt. rend.* 31, 488. — *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 217; *Ann. Pharm.* 78, 32; *J. pr. Chem.* 52, 56; *Pharm. Centr.* 1850, 780; LIEBIG u. KOPP's *Jahresb.* 1850, 500.
BECHAMP. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 186; *Ann. Pharm.* 92, 401.

Nitronaphtalase, Ninaphtase $C^{20}XH^7$, LAURENT; *Nitrite de naphtalase* $C^{20}H^7O,NO^3$. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 152). *Salpetrigsaures Ikodekatesseryloxyd* $C^{20}H^7O,NO^3$, BERZELIUS; *Naphtylnitrür* $(C^{20}H^7),NO^4$, KOLBE.

Bildung. 1. Zuerst von LAURENT dargestellt durch Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure, wo unter Entwicklung von rothen Dämpfen Nitronaphtalin und ein Oel entstehen. $C^{20}H^8 + NO^5,HO = C^{20}XH^7 + 2HO$. — 2. Aus Naphtalin und Salpetersäure in der Kälte ohne Bildung rother Dämpfe und eines Oeles. PIRIA. — 3. Durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Naphtalin in der Kälte, wobei zugleich ein eigenthümliches Oel entsteht; letzteres riecht, einige Zeit der Luft ausgesetzt, nach bittern Mandeln. LAURENT. — Königswasser erzeugt nach LAURENT in der Kälte aus Naphtalin ein Oel, das beim Destilliren Kohle und ein zweites Oel gibt, aus dem sich beim Erkalten wenig Nitronaphtalin absetzt.

Darstellung. 1. Naphtalin wird mit 5 bis 6 Th. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. übergossen und 5 bis 6 Tage lang hingestellt; es backt leicht zusammen, und muss anfangs fleifsig umgerührt werden. Man erhält ohne Nebenproducte citronengelbes Nitronaphtalin, das im Trichter mit Wasser gewaschen wird. PIRIA. — 2. Man kocht Naphtalin mit Salpetersäure, bis nach 15 bis 20 Minuten unter Entweichen von rothen Dämpfen ein gelbes Oel entstanden ist, das beim Abkühlen nur sehr langsam zur krystallischen Masse erstarrt, die aus Nitronaphtalin und einem röthlichgelben Oel besteht. Sie wird stark zwischen Fliefspapier gepresst und in heifsem Weingeist gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich zuerst ein Oel aus, das mit der Pipette entfernt wird; später krystallisirt Nitronaphtalin, das nach 12 Stunden gesammelt und noch 1- bis 2mal umkrystallisirt wird. Das mit der Pipette gesammelte Oel gibt durch Auflösen in der weingeistigen Mutterlauge noch Krystalle. LAURENT.

Eigenschaften. Schwefelgelbe, zerbrechliche, 6seitige rhombische Säulen, von solchen mit Winkeln von 100° und 80° abgeleitet, deren scharfe Kanten abgestumpft sind. Schmilzt bei 43°, im Augenblicke des Erstarrens steigt das Thermometer auf 54°; einige Krystalle auf einer Glasplatte geschmolzen geben Tröpfchen, die bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleiben können, bei gelinder Berührung aber sofort zu Nadeln erstarren. Unzersetzt flüchtig, sublimirt in kleinen Nadeln; zersetzt sich bei raschem Erhitzen gröfserer Mengen unter Entwicklung von röthlichem Licht und Abscheidung von viel Kohle. LAURENT.

			Laurent. Mittel. Früher.	Später.
20 C	120	69,35	69,86	68,70
7 H	7	4,06	4,07	4,07
N	14	8,10	8,53	8,30
4 O	32	18,49	17,54	18,93
$C^{20}XH^7$	173	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Chlor* verwandelt es in der Wärme in ein Oel ($C^{20}Cl^3H^5,HCl$?), das mit Kali Trichlornaphtalin A gibt. Erhitzt man dabei das Nitronaphtalin zu stark, so kann sogleich Trichlornaphtalin A, oder Quadrichlornaphtalin A entstehen. Laurent. — 2. *Brom* bildet in der Kälte oder in gelinder Wärme Hydrobrom und Bibromnaphtalin; der Versuch ist zu wiederholen. Laurent. — 3. *Iod* greift es nicht an. — 4. Löst im Schmelzen *Schwefel* auf ohne Veränderung, bei stärkerem Erhitzen kommt die Masse ins Sieden, entwickelt schweflige Säure, und die entstandene, nicht homogene grüne Masse löst sich theilweise in Aether mit grüner Farbe; der in Aether unlösliche Theil bläht sich beim Erhitzen stark auf und lässt sehr voluminöse Kohle. Laurent. — 5. Kochende *Salpetersäure* verwandelt es in Binitronaphtalin $C^{20}X^2H^6$. Laurent. — 6. Nitronaphtalin mit *übermangansaurem Kali* gekocht gibt salpetersaures und phtalsaures Kali. Cloez u. Guignet (*Compt. rend.* 47, 712; *J. pr. Chem.* 76, 501). — 7. *Salzsäure* ist ohne Einwirkung. — 8. *Vitriolöl* löst Nitronaphtalin, und Wasser fällt es unverändert; beim Kochen wird die Lösung braun, Wasser fällt dann nichts mehr, und durch Neutralisiren mit Kalk, Filtriren und Abdampfen erhält man eine in Weingeist lösliche Salzmasse. Laurent. — 9. Rauchendes Vitriolöl verwandelt es in Nitronaphtalinschwefelsäure $C^{20}XH^7,2SO^3$. Laurent (*Rev. scient.* 13, 590).

10. *Kalium* zersetzt es bei 43° plötzlich mit Lichterscheinung und Kohleabscheidung. Laurent. — 11. Kochendes *wässriges Kali* greift es wenig an, die Flüssigkeit wird braun und scheidet mit Säuren wenig braune Flocken aus. *Weingeistiges Kali* bildet eine rothe Flüssigkeit, bei zuweiligem Prüfen wird die Probe mit Vitriolöl dunkelgrün, bläulich und selbst veilchenblau; bei fortgesetztem Kochen bläht sich die Masse auf, zersetzt sich und lässt sehr voluminöse Kohle. Laurent. — Nitronaphtalin mit einem Brei von 2 Th. Kalihydrat in möglichst wenig Wasser und 1 Th. frischem Kalkhydrat 6 Stunden im Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt, wird vollkommen zersetzt, bildet das Kalisalz der Nitrophtalinsäure, $C^{32}H^{14}N^2O^{10}$, das sich in Wasser mit dunkelgelber Farbe löst, ferner Nitrophtalin, $C^{16}H^7NO^4$, und diesem hartnäckig adhärirenden, braunfärbenden Stoff. Dusart (*N. Ann. Chim. Phys.* 45, 332). — 12. Mit überschüssigem *Kalk-* oder *Barythydrat* erhitzt, entwickelt sich Ammoniak, Naphtalin, ein Oel und Naphtalase, $C^{20}H^7O$ (VII, 24) Laurent.

13. Nitronaphtalin in Weingeist gelöst und in der Wärme mit *Hydrothion* behandelt, bildet Naphtalidin, $C^{20}NH^9$, während sich die Flüssigkeit grüngelb färbt und sich Schwefel abscheidet. Hydrothionammoniak bewirkt dieselbe Umwandlung noch rascher. Zinin. — 14. Nitronaphtalin (1 Th.) mit mäfsig concentrirter Lösung von *essigsaurem Eisenoxydul* (2 Th. Eisen) $^1/_4$ Stunde auf 100° erwärmt,

gibt Naphtalidin und Eisenoxyd; ebenso unter starkem Aufschäumen der Masse beim Erwärmen von 1 Th. Nitronaphtalin, $1\frac{1}{2}$ Th. Eisenfeile und soviel Essigsäure, dass das Gemenge bedeckt ist, Béchamp, dabei entsteht gleichzeitig noch eine andere Base, Phtalamin $C^{16}H^{9}NO^{4}$, Schützenberger u. Willm (*Compt rend.* 47, 82; *J. pr. Chem.* 75, 117). — 15. Nitronaphtalin in Weingeist gelöst wird durch 8stündiges Kochen mit wässrigem *schwefligsaurem Ammoniak* in die mit einander isomeren Verbindungen Thionaphtamsäure und Naphtionsäure, $C^{20}H^{9}NS^{2}O^{6}$, verwandelt. Piria. — 16. Nitronaphtalin in weingeistiger Lösung mit *Schwefelkohlenstoff* im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt gibt Naphtalidin und Schwefel. Schlagdenhaufen. (*N. J. Pharm.* 34, 175.)

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser;* sehr löslich in *Weingeist*, *Aether* und *Chlorschwefel.* Laurent.

Gepaarte Verbindungen des Nitrokerns $C^{20}XH^{7}$.

Nitronaphtalinschwefelsäure.



$$C^{20}H^{7}NS^{2}O^{10} = C^{20}XH^{7},2SO^{3}.$$

Laurent. *Rev. scient.* 13, 68, 587 u. 588. — *Compt. rend.* 21, 33. — *Compt. chim.* 1849, 390; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 297; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1849, 440. — *Compt. rend.* 31, 537; *J. pr. Chem.* 52, 58; *Pharm. Centr.* 1851, 157; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 508.

Acide sulfaninaphtésique u. nitrasulnaphtésique; acide sulfonaphtalique nitré, Laurent. *Nitrosulfonaphtalinsäure. Nitronaphtyldithionsäure*, Kolbe.

Bildung. 1. Durch Kochen von Naphtalinschwefelsäure mit Salpetersäure (acide sulfaninaphtésique), oder 2. durch Auflösen von Nitronaphtalin in rauchendem Vitriolöl (acide nitrasulnaphtésique), Laurent.

Darstellung. 1. Man erwärmt Nitronaphtalin mit rauchendem Vitriolöl, worin es sich mit rother, allmählich braun werdender Farbe löst, versetzt mit Wasser, filtrirt von unverändertem Nitronaphtalin ab, neutralisirt die saure Lösung mit Kreide, filtrirt und verdunstet, wo das Kalksalz der Säure anschiefst, das durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Abdampfen zu reinigen ist. — 2. Man kocht naphtalinschwefelsauren Kalk mit Salpetersäure, verdampft die saure Lösung zur Trockne, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser, löst ihn darauf in schwachem Weingeist und zersetzt durch Schwefelsäure; die filtrirte Flüssigkeit mit Baryt gesättigt, der Ueberschufs desselben durch Kohlensäure entfernt, filtrirt und abgedampft, gibt Krusten des Barytsalzes. — Die freie Säure scheidet man aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, oder aus dem Bleisalze durch Hydrothion ab, und verdampft das Filtrat zuletzt im Vacuum.

Eigenschaften. Mikroscopische, rhomboidische Blättchen.

Gibt mit Hydrothion-Ammoniak Acide sulfonaphtalidamique (Naphtionsäure?).

Sehr löslich in *Wasser.*

Die *nitronaphtalinschwefelsauren Salze* entzünden sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen.

Ammoniaksalz. — Die Lösung gibt bei freiwilligem Verdunsten bald rhomboidale Blätter, bald lange Nadeln.

Kalisalz. — Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung in unregelmäfsigen Krystallen zu erhalten; wenig löslich in Weingeist.

Nitronaphtalinschwefelsaurer Baryt. — Krusten.

			LAURENT. Im Vacuum.
20 C	120	37,5	36,43
6 H	6	1,8	1,75
N	14	4,4	
SO^2	32	10,0	9,60
BaO,SO^3	116,5	36,3	36,36
4 O	32	10,0	
$C^{20}XBaH^6,2SO^3$	320,5	100,0	

Nitronaphtalinschwefelsaurer Kalk. — Das im Vacuum getrocknete Salz verliert bei 140° 3,00 Proc. Wasser, 1 At. = 3,20 Proc.

			LAURENT. Im Vacuum. Mittel.
20 C	120	42,60	42,00
7 H	7	2,48	2,50
NO^4	47	16,35	
$2SO^3$	80	28,46	28,75
CaO	28	10,11	10,22
$C^{20}XCaH^6,2SO^3+Aq$	282	100,00	

Nitronaphtalinschwefelsäure ist sehr löslich in *Weingeist* und in *Aether*.

Nitrokern $C^{20}X^2H^6$.

Binitronaphtalin.



$C^{20}H^6N^2O^8 = C^{20}X^2H^6$.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 59, 376; *Ann. Pharm.* 19, 38; *J. pr. Chem.* 8, 13. — *Rev. scient.* 6, 88; ferner 13, 68.
MARIGNAC. *Ann. Pharm.* 38, 1.

Binitrite de naphtalése, $C^{20}H^6O^2,2NO^3$; *Nitronaphtalése*, *Ninaphtése C*, LAURENT. *Nitronaphtylnitrür*, KOLBE.

Bildung. Durch längeres Kochen von Naphtalin oder Nitronaphtalin mit Salpetersäure, LAURENT, MARIGNAC.

Darstellung. 1. Man trägt in Salpetersäure, die im grofsen Kolben kocht, allmählich Naphtalin ein, so lange es sich löst; beim Erkalten scheiden sich blassgelbe Nadeln ab, die erst mit Salpetersäure, dann mit Wasser und mit Weingeist gewaschen werden, LAURENT. — 2. Wird Nitronaphtalin mit Salpetersäure im Glaskolben rasch eingekocht, so löst sich die anfangs entstandene Oelschicht in der Salpetersäure, sobald beide ungefähr gleichviel betragen. Man nimmt

den Kolben vom Feuer, wo beim Erkalten alles zu einer Masse gesteht, und wäscht diese mit heifsem Wasser, dann mit heifsem Weingeist. LAURENT. — 3. Naphtalin wird in einer Retorte mehrere Tage lang mit Salpetersäure gekocht, unter Nachgiefsen von letzterer in kleinen Portionen mit Hülfe eines zur Spitze ausgezogenen Trichters; dabei ist mit jedem neuen Zusatz zu warten, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln; jeden Abend wird die in der Retorte enthaltene Masse abgewaschen. Man erhält so: 1. wässrige Lösung von Nitrophtalsäure; 2. unlöslichen Rückstand, hauptsächlich Trinitronaphtalin (VII, 83) und noch wenig gelbliches, klebriges, in Wasser unlösliches Harz enthaltend; 3. Binitronaphtalin, zum Theil im Retortehalse sublimirt, zum Theil in der Salpetersäure gelöst und mit dieser überdestillirt. Die Salpetersäure wird in gelinder Wärme zum gröfsten Theil verdampft, darauf Wasser zugesetzt, wodurch das Binitronaphtalin völlig abgeschieden wird. MARIGNAC.

Eigenschaften. Leichtes Pulver, aus mikroscopischen Nadeln bestehend; krystallisirt aus der Lösung in Salpetersäure in rhombischen Säulen von 67° und 113°, LAURENT, aus der Lösung in sehr viel kochendem Weingeist beim Erkalten in feinen, biegsamen, etwas gelblichen Nadeln, MARIGNAC. Schmilzt bei 185°; sublimirt, in kleinen Mengen stärker erhitzt, unzersetzt in kleinen Nadeln; bei raschem Erhitzen gröfserer Mengen oder in verschlossenen Gefäfsen zersetzt es sich plötzlich, entwickelt heftig Gas, gibt viel Kohle und eine rothe Lichterscheinung, LAURENT. Reagirt neutral.

			LAURENT. Mittel.	MARIGNAC.
20 C	120	55,05	54,83	54,92
6 H	6	2,75	2,90	2,83
2 N	28	12,84	12,70	12,46
8 O	64	29,36	29,57	29,79
$C^{20}X^2H^6$	218	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Chlorgas* entwickelt in der Wärme salpetrige Dämpfe; man erhält, wenn man zur rechten Zeit mit Einleiten von Chlorgas aufhört, Bichlornaphtalin Y und ein Oel, welches beim Destilliren oder mit Kalihydrat Hydrochlor und Trichlornaphtalin A liefert, und daher ein Souschlorure de Chlonaphtèse sein muss. LAURENT. — 2. Wird durch längeres Kochen mit *Salpetersäure* in Trinitronaphtalin übergeführt, LAURENT (*Rev. scient.* 13, 70). — 3. Entwickelt beim Schmelzen mit *Schwefel* schweflige Säure und Hydrothion und lässt sehr aufgeblasene Kohle. LAURENT. — 4. Concentrirtes *wässriges Kali* greift Binitronaphtalin wenig an, *weingeistiges Kali* färbt sich damit in der Kälte roth, beim Kochen schnell braun, entwickelt Ammoniak und in 1/4 Stunde ist die Zersetzung beendigt; Salpetersäure fällt aus der Flüssigkeit ulminsäureähnlichen Körper = *Nitronaphtalesinsäure*, LAURENT. Zur Reinigung wird diese auf dem Filter mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Aether behandelt, der etwas braune Materie auszieht. — Die Säure ist braunschwarz, geschmacklos; LAURENT fand 62,2 Proc. Kohle, 2,3 Proc. Wasserstoff und 13,1 Proc. Stickstoff. Zersetzt sich beim Erhitzen auf Platinblech, ohne zu schmelzen, und lässt voluminöse

Kohle. Wird von kochender Salpetersäure ziemlich leicht angegriffen, und dadurch in eine hellbraune Materie verwandelt, die sich in viel Salpetersäure völlig löst; aus der Lösung fällt Wasser gelbe Flocken, die beim Erhitzen verpuffen, mit Ammoniak und Kali Salze geben, die sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen unter Feuererscheinung zersetzen. Die salpetersaure Mutterlauge der Flocken liefert beim Abdampfen noch eine andere *krystallische* Säure. — *Nitronaphtalesinsäure* löst sich nicht in Wasser, Weingeist oder Aether, sie bildet Salze, die beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen verglimmen; die Salze der Alkalien sind braun und krystallisirbar, löslich. LAURENT.

5. Binitronaphtalin entwickelt mit *Kalkhydrat* erhitzt Naphtalin, Ammoniak und ein braunes Oel, LAURENT. — 6. Bildet mit *Hydrothion* eine karminrothe Basis, die beim Erwärmen schmilzt und beim Erhitzen im Verschlossenen verzischt; wohl *Nitronaphtalidin* (?) LAURENT (*Compt. rend.* 31, 537; *J. pr. Chem.* 52, 58). — 7. Gibt mit *Hydrothion-Ammoniak* wie Nitronaphtalin zur Darstellung von Naphtalidin behandelt feine, rothe Nadeln von Seminaphtalidin, $C^{20}N^2H^{10}$, ZININ (*J. pr. Chem.* 27, 152 u. 33, 29). — Wird in schwach ammoniakalischer, siedender Lösung durch Hydrothion reducirt und in etwa 3 Stunden in Ninaphtylamin, $C^{20}H^8N^2O^2$ (isomer mit Nitrosonaphtylin) verwandelt: $C^{20}X^2H^6 + 8HS = 6HO + 8S + C^{20}H^8N^2O^2$. CH. S. WOOD (*Chem. Gaz.* 1859, 218; *Chem. Centr.* 1859, 836.). — 8. Wird in Weingeist gelöst durch *Zink* und *Salzsäure* in Nitrosonaphtylin, $C^{20}H^8N^2O^2$, verwandelt. CHURCH u. PERKIN (*Quart. J. chem. Soc.* 9, 1; *J. pr. Chem.* 68, 248).

Gepaarte Verbindungen des Nitrokerns $C^{20}X^2H^6$.

Binitronaphtalinschwefelsäure.



$$C^{20}H^6N^2S^2O^{14} = C^{20}X^2H^6,2SO^3.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 31, 537; *J. pr. Chem.* 52, 58; *Pharm. Centr.* 1851, 157; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 508.

Binitrosulfonaphtalinsäure.

Nur als Ammoniaksalz bekannt.

Bildung und Darstellung. Durch längere Behandlung von Naphtalinschwefelsäure mit Salpetersäure.

Binitronaphtalinschwefelsaures Ammoniak. — Krystallisirt in schönen gelben Nadeln; gibt mit Hydrothion behandelt unter Absatz von Schwefel eine neue Nitrosäure, welche zu sein scheint: *acide sulfonaphtalidamique nitrée* (Nitronaphtionsäure?).

Nitrokern $C^{20}X^3H^5$.

Trinitronaphtalin.



$$C^{20}H^5N^3O^{12} = C^{20}X^3H^5.$$

LAURENT. *Rev. scient.* 6, 84 u. 86, ferner 13, 71.
MARIGNAC. *Ann. Pharm.* 38, 1.

Nitronaphtalise, Ninaphtise, LAURENT.

Bildung. *Entsteht durch langes Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure in drei isomeren Modificationen: α, β u. γ, die nur in Krystallform, Schmelzpunct und Löslichkeit verschieden sind.*

Modification α. (*Ninaphtise* G, LAURENT.) Naphtalin wird 1 bis 2 Tage lang mit Salpetersäure gekocht; man erhält fast farblose Krystalle eines Gemenges von Binitronaphtalin, Naphtaleise und Trinitronaphtalin α u. β, letztere beiden am reichlichsten; Binitronaphtalin und Naphtaleise werden durch Aether entfernt und der Rückstand mit soviel Weingeist erhitzt, dass beim Erkalten ungefähr die Hälfte gelöst bleibt. Diese Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten lange, rhombische Blättchen von Trinitronaphtalin α mit Nadeln gemengt, welche letztere man durch Schütteln und Abgiefsen trennt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der Blätter aus kochendem Weingeist und Auslesen der beigemengten Nadeln erhält man das Trinitronaphtalin α rein. LAURENT.

Eigenschaften. Blassgelb, geruchlos. Krystallisirt aus kochendem Weingeist beim Erkalten in langen rhombischen Tafeln, gewöhnlich sehr unregelmäfsig und sägenförmig eingeschnitten. Wird es im zugeschmolzenen Rohr mit Aether auf 100° erwärmt, so erhält man sechsseitige Säulen, von einem Rhombus von 50° und 130° abgeleitet. Schmilzt bei 210°; gesteht beim Erkalten zu einer fasrigen Masse. Verflüchtigt sich auf der Glasplatte an der Luft erhitzt unzersetzt; entzündet sich aber beim Erhitzen im Rohr mit braunem Rauch und lässt Kohle.

			LAURENT. Mittel.
20 C	120	45,6	45,5
5 H	5	1,9	2,0
3 N	42	16,0	16,3
12 O	96	36,5	36,2
$C^{20}X^3H^5$	263	100,0	100,0

Zersetzungen. 1. Wird durch *Chlor* zuerst roth gefärbt und dann völlig zersetzt. LAURENT. — 2. Mit *Kalk erhitzt* verbrennt es. LAURENT. — 3. Löst sich in *weingeistigem Kali* mit rother Farbe, die beim Kochen unter Ammoniakentwicklung braun wird; die Flüssigkeit gibt dann beim Neutralisiren mit einer Säure braunen voluminösen Niederschlag von *Nitronaphtalesinsäure.* Diese ist der Nitronaphtalesin- (VII, 82) und Nitronaphtaleïsin-Säure ähnlich, zersetzt sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen unter Feuererscheinung; ihre Verbindungen mit Alkalien sind braun, unkrystallisirbar, Nitronaphtalisinsäure hält mehr Kohle als Trinitronaphtalin (?). LAURENT. — 4. Löst sich in mit *Ammoniak* gesättigtem Weingeist schwer und langsam zur rosenrothen Flüssigkeit, diese mit *Hydrothion* gesättigt, wird gelblichrothbraun und löst dabei noch beträchtlich mehr des überschüssig zugesetzten Trinitronaphtalins auf. Die Lösung wird beim Erhitzen grün, scheidet aber keinen Schwefel ab; bis fast zur Trockne abdestillirt, gibt der Rückstand, mit kochendem Wasser behandelt, karminrothe Lösung, die beim Abkühlen rothbraunes Pulver fallen lässt, das aber keine basischen Eigenschaften besitzt. ZININ (*J. pr. Chem.* 33, 34).

Verbindungen. 1. Sehr wenig löslich in kochendem *Weingeist.* — 2. Löst sich ohne Zersetzung in nicht zu stark erhitzter *Salpetersäure* oder *Vitriolöl.* LAURENT.

Modification β. (*Ninaphtise* GL, *Nitronaphtale*, LAURENT.) Man vereinigt alle Rückstände von der Darstellung der vorher beschriebenen Nitrokörper und kocht sie mit Salpetersäure 5 bis 6 Tage lang. Beim Abkühlen erhält man schöne Nadeln, die auf dem Trichter (ohne Papier) zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser und mit Weingeist zu waschen sind; wäscht man sogleich mit Wasser, so scheidet sich ein Harz aus, das sich dem Trinitronaphtalin beimengt; nach dem Trocknen müssen die Krystalle mit Aether gewaschen werden, um Spuren dieses Harzes zu entfernen. LAURENT.

Eigenschaften. Frisch krystallisirt farblos, aber nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen etwas gelblich und matt. Dem Trinitronaphtalin α sehr ähnlich, aber von anderer Krystallform; im zugeschmolzenen Rohr mit Aether auf 100° erhitzt, krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden, gelben, höchst kleinen, schiefen rhombischen Säulen: Fig. 93 mit Flächen t. u:u = 50°; i:t nach hinten = 126°; t:u = 124°; i:t = 110°; i:u = 98°15′; f:u = 104°30′. Obgleich bei den Krystallen von α und β ein Winkel derselbe ist, so sind sie doch nicht zu verwechseln. LAURENT. Schmilzt bei 215°; 0,1 Gramm auf der Glasplatte geschmolzen, bleibt beim Erstarren durchsichtig, krystallisirt dann plötzlich bei neuem Erhitzen nicht bis zum Schmelzen oder auch bei leiser Berührung mit einer Spitze. Scheint sich, auf Platinblech erhitzt, unzersetzt zu verflüchtigen; aber in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter Lichtentwicklung.

			LAURENT.	
			Früher.	Später.
20 C	120	45,6	45,45	45,6
5 H	5	1,9	1,92	2,0
3 N	42	16,0	17,25	16,8
12 O	96	36,5	35,38	35,6
$C^{20}X^3H^5$	263	100,0	100,00	100,0

LAURENT hielt die Verbindung früher für $C^{19}H^5N^3O^{11}$; BERZELIUS (*Jahresbericht* 23, 534) hielt sie für isomer mit Trinitronaphtalin α, was LAURENT später bewies.

Zersetzungen. 1. Löst sich in heifsem *Vitriolöl* leicht ohne Zersetzung, aber bei zu starkem Erhitzen färbt es sich braun und entwickelt schweflige Säure. — 2. Mit *Barythydrat* in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, entzündet es sich. — 3. Kochendes *weingeistiges Kali* färbt es erst orangeroth, dann unter Zersetzung braun; die braune Lösung gibt mit Säuren braune Fällung, der Nitronaphtalisinsäure ähnlich. LAURENT. — 4. Kochende *Salpetersäure* zersetzt es in ähnlicher Weise. LAURENT.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether* von allen Nitroverbindungen des Naphtalins am schwierigsten auf.

Modification γ. Trinitronaphtalin von MARIGNAC. Der bei der Darstellung des Binitronaphtalins durch längeres Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure nach VII, 82, 3. bleibende unlösliche Rückstand 2. ist unreines Trinitronaphtalin γ. Zur Reinigung wäscht man nochmals mit Wasser, reibt fein und behandelt mit kaltem

Aether; dieser färbt sich dabei gelb und lässt beim Verdunsten ein klebriges gelbes Harz. MARIGNAC.

Eigenschaften. Schwach gelb, scheidet sich aus kochendem Weingeist als krystallisches Pulver ab. Schmilzt etwas über 100°; verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand, zersetzt sich aber sehr oft rasch mit schwacher Verpuffung und röthlicher Flamme, wobei viel Kohle bleibt.

			MARIGNAC. Mittel.
20 C	120	45,6	46,12
5 H	5	1,9	1,96
3 N	42	16,0	16,59
12 O	96	36,5	35,33
$C^{20}X^3H^5$	263	100,0	100,00

Ist daher $C^{20}H^5O^3,3NO^3$ oder $C^{20}H^5,3NO^4$. MARIGNAC.

Zersetzung. Löst sich mit schön rother Farbe in *ätzenden* und *kohlensauren Alkalien*, langsam in *wässrigem*, rasch in *weingeistigem Kali*. Die rothe Lösung in letzterem wird nach und nach, in der Kälte langsam, beim Erhitzen fast sogleich dunkel bis schwarzbraun, dabei entweicht viel Ammoniak; die mit einer Säure gesättigte Flüssigkeit gibt unter Aufbrausen von gebildeter Kohlensäure flockigen, braunschwarzen, voluminösen Niederschlag = $C^{12}H^3NO^5$. Dieser braune Körper trocknet zur schwarzen, harten, glänzenden, anthracitähnlichen Masse ein.

	Brauner Körper.		MARIGNAC. Mittel.
12 C	72	56,21	56,22
3 H	3	2,30	2,69
N	14	10,85	10,79
5 O	40	30,64	30,30
$C^{12}H^3NO^5$	129	100,00	100,00

Die von dem braunen Körper getrennte Flüssigkeit gibt beim Destilliren Ameisensäure und riecht schwach nach Blausäure, die aber nicht nachzuweisen ist. Da Blausäure durch Kali in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt wird, so ist die Zersetzung vielleicht: $2C^{20}X^3H^5 + HO = 2C^{12}H^3NO^5 + 4C^2NH + C^2HO^3 + 6CO^2$, MARIGNAC. — Der braune Körper entwickelt beim *Erhitzen* im Rohr Wasser und empyreumatische Dämpfe und lässt viel Kohle; er zersetzt sich bei raschem Erhitzen auf Platinblech unter Funkensprühen mit rother Flamme. Er wird nicht verändert durch concentrirte *Salzsäure*, verdünnte *Salpetersäure* und *Schwefelsäure*, durch *Vitriolöl* dagegen unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Er löst sich in concentrirter *Salpetersäure*, indem salpetrige Säure frei wird; die gelbe Lösung lässt beim Verdünnen mit Wasser in diesem unlösliches, in Aether lösliches Pulver fallen.

Fast unlöslich in *Wasser* und *Weingeist*, die indess gelb gefärbt werden, ganz unlöslich in *Aether*.

Der braune Körper löst sich auch nach dem Trocknen leicht mit brauner Farbe in *ätzenden* und *kohlensauren Alkalien*, ohne aus letztern Kohlensäure zu entwickeln. Die Auflösungen geben bei langsamem Verdunsten klebrige Massen, die ammoniakalische verliert beim Kochen allmählich Ammoniak und scheidet den braunen Körper ab. *Silberoxyd-*, *Bleioxyd-*, *Baryt-* und *Kalksalze* fällen aus den Lösungen den braunen Körper in Verbindung mit kleinen Mengen des angewandten Salzes oder des entsprechenden Metall-

oxydes; die Fällungen haben jedoch keine bestimmte Zusammensetzung und scheinen sich durch langes Waschen zu zersetzen. Aus den Lösungen in Alkalien wird der braune Körper durch alle *Säuren* gefällt. MARIGNAC.

Verbindungen. 1. Trinitronaphtalin γ ist unlöslich in kaltem *Wasser,* kochendes löst nur so viel davon, dass es sich beim Erkalten trübt.

2. Löst sich wenig in *Salpetersäure,* wird durch Wasser daraus gefällt.

3. Wenig löslich in kochendem *Weingeist.* — 4. Fast unlöslich in *Aether,* selbst in kochendem.

Anhang zu Trinitronaphtalin.

Nitronaphtaléise, LAURENTS.



$$C^{20}H^{5,5}N^{2,5}O^{10} = C^{20}X^{2,5}H^{5,5}.$$

LAURENT. *Rev. scient.* 6, 88; ferner 13, 70.

Ninaphtine, LAURENT.

Bildung und Darstellung. Die bei Darstellung des Binitronaphtalins nach VII, 81, 2. bleibende salpetersaure Mutterlauge enthält noch viel davon aufgelöst; man kocht diese Lösung einige Stunden in der Retorte, wo sich in der Wärme am Boden ein öliges Gemenge von Binitronaphtalin und Trinitronaphtalin (beide kaum löslich in Aether) und Nitronaphtaleïse (ziemlich löslich in Aether) abscheidet. Das Oel erstarrt zur gelben, wachsartigen Masse, die mit Weingeist gewaschen und mit Aether gekocht wird; worauf die Lösung bei freiwilligem Verdunsten Krystalle von Nitronaphtaleïse mit wenig Binitronaphtalin gibt. Die Mutterlauge hält noch erstere und ein Oel. Die Krystalle werden mit nicht zum Sieden erhitztem Aether behandelt, die Lösung verdunstet, und der Rückstand zur völligen Reinigung noch wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Blassgelb; krystallisirt aus Weingeist oder Aether in kleinen, federbartähnlich vereinigten Nadeln. Schmilzt schon in kochendem Weingeist (lässt sich daher nicht für ein Gemenge von Binitronaphtalin und Trinitronaphtalin halten, die beide erst bei 200° schmelzen), und erstarrt beim Erkalten zur undurchsichtigen strahligen Masse. — Destillirt zum Theil unzersetzt, nach einigen Augenblicken zersetzt es sich indess plötzlich unter Feuererscheinung.

			LAURENT. Mittel.
20 C	120	49,90	49,3
5,5 H	5,5	2,27	2,3
2,5 N	35	14,55	14,8
10 O	80	33,28	33,6
$C^{20}X^{2,5}H^{5,5}$	240,5	100,00	100,0

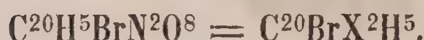
Färbt *weingeistiges Kali* roth, zersetzt sich damit beim Sieden, entwickelt Ammoniak, und die braune Flüssigkeit gibt mit Säuren braune Fällung von *Nitronaphtaleïsinsäure.* Diese ist der Naphtalesinsäure ähnlich, gibt mit Alkalien braune, nicht krystallisirbare Salze, die sich beim Erhitzen im Verschlossenen unter Feuererscheinung zersetzen. LAURENT fand bei der Analyse der Nitronaphtaleïsinsäure 51,8 Proc. Kohle, 2,6 Proc. Wasserstoff und 31,8 Proc. Stickstoff.

Nitronaphtaleïse löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich in *Salpetersäure* ohne Veränderung; löst sich wenig in heifsem *Vitriolöl*, daraus durch Wasser fällbar.

Wenig in *Weingeist*, ziemlich leicht in *Aether* löslich.

Bromnitrokern $C^{20}BrX^2H^5$.

Brombinitronaphtalin.



$$C^{20}H^5BrN^2O^8 = C^{20}BrX^2H^5.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 21, 35. — *Compt. chim.* 1850, 1; Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 298; *Pharm. Centr.* 1850, 310; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 497.

Nitrobronaphtise, LAURENT.

Bildung und Darstellung. Durch Kochen von Bibromnaphtalin mit Salpetersäure erhält man eine Lösung, aus der Wasser ein in der Kälte erstarrendes Oel fällt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aetherweingeist zu reinigen. (Die saure Lösung, aus der das Brombinitronaphtalin abgeschieden ist, gibt beim Abdampfen ein Gemenge von Oxalsäure und Bromphtalsäure.)

Eigenschaften. Gelbe Materie.

			LAURENT.
20 C	120	40,50	40,35
5 H	5	1,67	1,55
Br	80	26,90	26,40
2 N	28	9,50	10,25
8 O	64	21,43	21,45
$C^{20}BrX^2H^5$	297	100,00	100,00

Also ist 1 At. Br und 1 At. H des Bibromnaphtalins durch 2 At. X ersetzt.

Verpufft bei raschem *Erhitzen* im Glasrohr.

Unlöslich in *Wasser;* leicht in *Aether*, weniger in *Weingeist* löslich.

Stickstoffkern $C^{20}NH^7$.

Naphtalidin.



$$C^{20}NH^9 = C^{20}NH^7,H^2.$$

ZININ. (1842) *J. pr. Chem.* 27, 140; *Ann. Pharm.* 44, 283; *Berz. Jahresber.* 23, 545. — *Petersb. Acad. Bull.* 10, 346; Ausz. *Ann. Pharm.* 84, 346; *Chem. Gaz.* 1852, 441; *J. pr. Chem.* 57, 173; *Pharm. Centr.* 1852, 689; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1852, 627. —

PIRIA. *Sull'azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina*, Pisa 1850; *Ann. Pharm.* 78, 31; *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 217; Ausz. *Pharm. Centr.* 1851, 380; *Compt. rend.* 31, 488; *J. pr. Chem.* 52, 56; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 500.

BECHAMP. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 186; Ausz. *Ann. Pharm.* 92, 401; *Compt. rend.* 39, 26; *J. pr. Chem.* 62, 469.

DELBOS. *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 68; *Compt. rend.* 24, 1091; *N. J. Pharm.* 12, 237; *Ann. Pharm.* 64, 370; *J. pr. Chem.* 42, 244; *Pharm. Centr.* 1847, 637; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1847/8, 610.

W. H. Perkin, *Quart. J. Chem. Soc.* 9, 8; *Chem. Gaz.* 1856, 119; *N. Phil. Mag. J.* 12, 226; *Instit.* 1856, 300 u. 406; *J. pr. Chem.* 68, 152 u. 441; *Chem. Centr.* 1856, 394; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1856, 538.
H. Schiff. Vorl. Mitth.: *Ann. Pharm.* 101, 90; *J. pr. Chem.* 71, 108; Ausführl. *Inauguraldissertation*, *Göttingen*, 1857; Ausz. *Ann. Pharm.* 101, 299; *J. pr. Chem.* 70, 264; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 112; *Chem. Gaz.* 1857, 211; *Chem. Centr.* 1857, 166 und 362; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1857, 389.
A. W. Hofmann. *Compt. rend.* 47, 425; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 204.
Schützenberger u. Willm. *Compt. rend.* 47, 82; *J. pr. Chem.* 75, 117; *Chem. Centr.* 1858, 654; *Chim. p.* 1, 38.

Naphtalidam, Zinin; *Naphtalidin*, Piria; *Naphtylamin.*

Bildung. 1. Von Zinin zuerst, 1842, durch Behandeln von Nitronaphtalin mit Hydrothion oder mit Hydrothion und Ammoniak in gelinder Wärme dargestellt. $C^{20}XH^7+6HS = C^{20}NH^7,H^2+4HO+6S$. — 2. Durch Zersetzung von thionaphtamsaurem Salz durch eine Säure; die dabei abgeschiedene Thionaphtamsäure zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure und Naphtalidin: $C^{20}NH^9,2SO^3+HO = C^{20}NH^9,HO,SO^3+HO,SO^3$; ebenso beim Destilliren von thionaphtamsaurem Salz mit überschüssigem Kalkhydrat, Piria. — 3. Beim Erwärmen von Nitronaphtalin mit einer Lösung von essigsaurem Eisenoxydul: $C^{20}XH^7+12FeO+2HO=6Fe^2O^3+C^{20}NH^7,H^2$; oder beim Erwärmen von Nitronaphtalin mit Eisenfeile und Essigsäure, Bechamp; in letzterm Fall entsteht gleichzeitig Phtalamin, $C^{16}H^9NO^4$, Schützenberger u. Willm. — 4. Beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, unter Abscheidung von Schwefel. Schlagdenhauffen. (*N. J. Pharm.* 34, 175.)

Darstellung. 1. Man löst 1 Th. Nitronaphtalin in 10 Th. starkem Weingeist, sättigt mit Ammoniak, wobei etwas Nitronaphtalin ungelöst bleiben darf, darauf mit Hydrothion, bis alles gelöst und die Lösung dunkel-schmutziggrün geworden ist, und lässt 1 Tag stehen, wo Schwefel auskrystallisirt, der Hydrothiongeruch verschwindet, Geruch nach Ammoniak hervortritt und die Flüssigkeit nun Hydrothion-Naphtalidin hält, das sich beim Destilliren zersetzt. Man destillirt etwas Weingeist ab, wobei sich viel Schwefel abscheidet, welcher heftiges Stofsen verursacht, so dafs die Destillation nicht fortgesetzt werden kann, wenn nicht die Flüssigkeit vom Schwefel decanthirt wird; destillirt wieder bis Stofsen eintritt, decanthirt und destillirt, bis die Flüssigkeit in der Retorte sich in zwei Schichten theilt; deren untere unreines Naphtalidin, deren obere eine Lösung desselben in schwachem Weingeist ist. — Oder man leitet in die weingeistige Lösung von Nitronaphtalin nur Hydrothion unter gelindem Erwärmen; giefst die blassgelbe Lösung nach einiger Zeit vom entstandenen Niederschlage ab und destillirt, wo sich ein dickes schmutzig-grünes Oel abscheidet (das beim Erkalten krystallisch erstarrt) und die Flüssigkeit mit der Zeit noch feine Nadeln von Naphtalidin absetzt. — Zur *Reinigung* kann man entweder: a. die unreine Base destilliren; das flüssige gelbliche Destillat erstarrt zur weifsen Krystallmasse. Oder b. man setzt zu der weingeistigen Flüssigkeit Schwefelsäure, dabei fallen unter Entweichen von Hydrothion Schwefel und schwefelsaures Ammoniak nieder und bei Zusatz von mehr Schwefelsäure erstarrt die ganze Masse zum Brei von schwefelsaurem Naphtalidin; dieses wird durch 1- bis 2maliges Umkrystallisiren

aus Weingeist gereinigt, in Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt; dadurch entsteht vorübergehende Trübung und nach einigen Minuten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit Krystallen von Naphtalidin. ZININ.

2. Man destillirt ein thionaphtamsaures Salz, oder besser aus diesem nach VII, 95 bereitetes salzsaures Naphtalidin mit überschüssigem gelöschten Kalk, PIRIA.

3. Man erwärmt im Wasserbade 20 Gramm Nitronaphtalin mit ziemlich concentrirtem essigsaurem Eisenoxydul, 40 Gramm Eisen enthaltend, im Kolben, der mit ausgezogener Röhre versehen ist 1/4 Stunde lang. Darauf wird der Kolben mit kochendem Wasser gefüllt und die durch Absitzen geklärte Flüssigkeit decanthirt; wenn sie Nadeln absetzt, so werden diese gesammelt und die Flüssigkeit selbst weggegossen. Nach mehrmaligem Uebergiefsen mit kochendem Wasser wird der Rückstand auf dem Filter gesammelt, mit Weingeist von 86° erschöpft, die weingeistige Lösung möglichst schnell destillirt und der Rückstand mit Vitriolöl behandelt, wo bei hinlänglicher Concentration alles zu einer Krystallmasse von schwefelsaurem Naphtalidin wird, die man zur Reinigung aus kochendem Weingeist oder besser aus kochendem Wasser, da sich in Berührung mit Weingeist besonders leicht die rothe Masse bildet, umkrystallisirt und in heifser wässriger Lösung mit Ammoniak zerlegt, BECHAMP. — 4. Ein Gemenge von 1 Th. Nitronaphtalin (das zu diesem Zweck nicht aus Weingeist umkrystallisirt, sondern nur durch Waschen mit Wasser von der Salpetersäure befreit zu sein braucht, SCHIFF) mit 1 1/2 Th. Eisenfeile und soviel gewöhnlicher Essigsäure, dafs dieses bedeckt ist, wird in einer Retorte von 10fachem Inhalt gelinde erwärmt, bis das Nitronaphtalin geschmolzen ist, dann das Feuer entfernt, damit die Masse nicht übersteigt. Wenn die Reaction nicht mehr heftig ist, wird aus dem Sandbade (Retorte bis zum Halse mit Sand umgeben) destillirt, wo zuerst die Essigsäure, dann bei 300° ungefähr das Naphtalidin übergeht, das sich unter der Essigsäure als gelbe Flüssigkeit sammelt, die man durch gebrochene Destillation oder nach VII, 90, 3. reinigt. BECHAMP. So erhält man erhebliche Mengen Naphtalidin, aber unrein, daher man in Salzsäure löst, das Filtrat zur Trockne verdunstet und mit Kalkhydrat destillirt, wo die Base fast rein und vollkommen farblos überdestillirt. PERKIN. — 5. Man verfährt wie bei 4. angegeben, destillirt nach Beendigung der Reaction die überschüssige Essigsäure ab, die stets etwas Naphtalidin gelöst enthält, lässt erkalten und setzt ziemlich concentrirte Kalilauge zu, lässt, damit diese die Masse völlig durchdringe, einige Stunden stehen, und umgibt dann den ganzen Bauch der Retorte mit Kohlen, wo bei 300° das Naphtalidin überzugehen anfängt; die gut gekühlte Vorlage enthält zweckmäfsig etwas Essigsäure, damit die Dämpfe der Basis gleich gebunden werden. Sobald nichts mehr übergeht, wird der Inhalt der Vorlage, der stets etwas unverändertes Nitronaphtalin enthält, wiederholt mit verdünnter Essigsäure ausgekocht und aus dem Filtrate das Naphtalidin mit Kali gefällt. Man erhält weifse Flocken die Flüssigkeit milchig trübend, die erst nach mehrstündigem Stehen zu langen Nadeln werden, SCHIFF.

Reinigung. Das nach Darstellung 4 erhaltene Naphtalidin, (also wohl auch das nach 5 erhaltene, CARIUS), hält Phtalidin beigemengt. Zur Reinigung wird das bei der ersten Destillation erhaltene rohe Product mit Schwefelsäure behandelt, das schwerer lösliche schwefelsaure Naphtalidin von dem leichter löslichen schwefelsauren Phtalidin durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt. SCHÜTZENBERGER u. WILLM.

Eigenschaften. Aus dem schwefelsauren Salze durch Ammoniak abgeschieden, weifse, feine, seideglänzende, flach zusammengedrückte Nadeln, ZININ; oder aus dem essigsauren Salze durch Kali gefällt, weifse Flocken, die sich nach mehrstündigem Stehen in der Flüssigkeit zu langen Nadeln umbilden, SCHIFF. Schmilzt bei 50°, kocht bei 300° ungefähr und destillirt ohne Zersetzung als klare, blassgelbe Flüssigkeit, von der ein Tropfen auf dem Uhrglase oft lange flüssig bleibt, beim Berühren aber plötzlich erstarrt; beim Erkälten auf 0° erstarrt die Flüssigkeit zur gelbweifsen Krystallmasse, ZININ. Sublimirt bei vorsichtigem allmählichen Erhitzen zu langen seideglänzenden Nadeln, SCHIFF, und bei langem Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen bei 20°—30° in langen und schmalen, sehr dünnen, biegsamen und durchsichtigen Blättchen, ZININ. Riecht eigenthümlich, stark und unangenehm, schmeckt stark und beifsend bitter; reagirt nicht alkalisch. ZININ.

			ZININ. Mittel.
20 C	120	83,91	83,91
9 H	9	6,30	6,51
N	14	9,79	9,21
$C^{20}NH^{9}$	143	100,00	99,63

Zersetzungen. 1. Brennt auf Platinblech *erhitzt* mit gelber stark rufsender Flamme und lässt viel Kohle, ZININ. — 2. Färbt sich an der *Luft* violett, ZININ, an der *Luft* und im *Lichte* gelb, später braun, SCHIFF, wahrscheinlich unter *Sauerstoffaufnahme*, ZININ; färbt sich dabei rascher in flüssiger Form, daher besonders nach der Destillation, wenn es nicht auf 0° abgekühlt und in hermetisch verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wird, ZININ; das sublimirte färbt sich nur bei längerm Liegen an der Luft und im Sonnenlichte, und lässt sich, vor beiden geschützt, Jahre lang aufbewahren, ohne sich zu verändern, SCHIFF. — 3. Wird durch *Chlor* in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen bis zum Schmelzen aber heftig angegriffen und verwandelt sich dabei in harzartige Materie, während ein anderer Theil mit der gebildeten Salzsäure salzsaures Naphtalidin bildet, das sich im obern Theile des Gefäfses sublimirt. — Die wässrige Lösung von salzsaurem Naphtalidin färbt sich beim Durchleiten von Chlorgas violett und scheidet ein braunes Harz ab, dabei bildet sich kein Chlorammonium, und aus der stark sauer gewordenen Lösung krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten eine neue Substanz in langen, durchsichtigen, goldgelben Nadeln. ZININ.

4. Naphtalidin oder ein Salz desselben gibt mit wässrigem *Eisenchlorid, salpetersaurem Silberoxyd, Goldchlorid,* im Allge-

meinen mit allen *Oxydationsmitteln* einen schönen, azurblauen Niederschlag, der bald purpurfarbig wird = Naphtameïn, PIRIA; dieselbe Reaction bringen *salpetrige Säure*, GANAHL, sowie *Platinchlorid*, *Zink-*, *Zinn-* und *Quecksilber-Chlorid* und *Chromsäure* hervor, SCHIFF. Der blaue Niederschlag ist nicht, wie PIRIA schloss, durch Verlust von Wasserstoff und der Elemente des Ammoniaks aus dem Naphtalidin entstanden, sondern ist Oxynaphtalidin, $C^{20}H^9NO^2$, SCHIFF; wahrscheinlich rührt die Färbung des Naphtalidins und seiner Salze an der Luft von der Bildung derselben Materie her. PIRIA. SCHIFF. 5. Naphtalidin sowie seine Salze werden durch concentrirte *Salpetersäure*, besonders *salpetrige Säure* haltende, in braunes Pulver verwandelt, das in Wasser fast unlöslich, in Weingeist leicht zur rothen oder violetten Flüssigkeit löslich ist, beim Abdampfem unverändert zurückbleibt, zuweilen neben murexydähnlichen Krystallen. ZININ. (Also wohl Nitrosonaphtylin, CARIUS.) — 6. Naphtalidin oder ein Salz desselben wird durch *salpetrige Säure* oder *salpetrigsaures Kali*, unter Entwicklung von Stickgas, SCHÜTZENBERGER u. WILLM, in Nitrosonaphtylin $C^{20}H^8N^2O^2$ verwandelt, CHURCH u. PERKIN; in eine poröse braune Masse, die durch Weingeist oder Aether in Nitrosonaphtylin, welches sich löst, und in eine unlösliche stickstofffreie Substanz, Naphtulmin $C^{20}H^6O^4$ (vergl. VII, 25) geschieden wird. SCHÜTZENBERGER u. WILLM (*Compt. rend.* 46, 894; *J. pr. Chem.* 74, 75). Naphtalidin in Wasser vertheilt gibt bei Behandlung mit *salpetriger Säure* zuerst Naphtameïn unter Gasentwicklung, bei längerer Einwirkung ein Harz und eine in Weingeist mit citronengelber Farbe lösliche Säure, $C^{18}H^6N^2O^8$ (VI, 705). GANAHL u. CHIOZZA (*Ann. Pharm.* 99, 240; *J. pr. Chem.* 70, 125).

7. Naphtalidin in kleinen Portionen in Gemenge von *Salpetersäure* und *Vitriolöl* eingetragen, färbt das Gemisch unter heftiger Reaction dunkelgrün; Wasser fällt dann gelbrothe Flocken, die in Wasser und Salzsäure unlöslich, in Weingeist, Schwefelsäure, Salpetersäure und Kali mit rother Farbe löslich sind, und aus diesen Lösungen durch Wasser, aus der kalischen durch Neutralisation gefällt werden; sie sind wahrscheinlich Nitronaphtalidin $C^{20}NXH^6,H^2$. Mit Eisen und Essigsäure lassen sich daraus braune Flocken einer Base erhalten, die in Reactionen und Löslichkeit ZININ's Seminaphtalidin $C^{20}N^2H^{10}$ gleicht. SCHIFF. —

8. Naphtalidin gibt, mit *Chlorphosphorsäure* im Wasserbade erwärmt, Trinaphtylphosphamid und salzsaures Naphtalidin: $PO^2Cl^3 + 6C^{20}NH^9 = N^3(PO^2)(C^{20}H^7)^3H^3 + 3C^{20}NH^9,HCl$. SCHIFF.

9. Eine Lösung von Naphtalidin in wasserfreiem Aether mit *Cyansäuregas* gesättigt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, gibt gelbe, glänzende Blättchen von Naphtylharnstoff, $C^{22}H^{10}N^2O^2$; dieser Harnstoff entsteht nicht aus schwefelsaurem Naphtalidin und *cyansaurem Kali*, sondern diese zersetzen sich bei längerer Digestion der concentrirten Lösung und Abdampfen im Wasserbade unter Bildung von Naphtalidin, schwefelsaurem Kali und gewöhnlichem Harnstoff: $S^2(C^{20}NH^{10})HO^8 + KO,CyO + 2HO = C^2H^4N^2O^2 + C^{20}NH^9 + 2KO,SO^3 + 2CO^2$ (soll wohl heifsen: $S^2(C^{20}NH^{10})^2O^8 + 2KO,CyO + 2HO = C^2H^4N^2O^2 + 2C^{20}NH^9 + 2KO,SO^3 + 2CO^2$, CARIUS). SCHIFF. — Beim Sätti-

gen einer ätherischen Lösung von Naphtalidin mit *Cyansäuregas* entsteht unter gewissen Umständen (vielleicht bei Anwendung von wasserhaltigem Aether als Lösungsmittel) kein Naphtylharnstoff, sondern eine rothe Lösung, die beim Verdunsten eine purpurfarbene syrupartige Masse lässt, welche durch Säuren violett, durch Alkalien wieder roth wird; Papier mit der weingeistigen Lösung getränkt, gibt Reagenzpapier, das die entgegengesetzten Reactionen zeigt, wie Lackmuspapier, also ebenso wie das von SACC früher mit Krapptinctur dargestellte; diese Farbenreactionen stehen vielleicht in Beziehung zu dem Zusammenhange der Naphtalinverbindungen mit den Krappfarbstoffen. SCHIFF.

10. Naphtalidin verbindet sich in weingeistiger Lösung mit *Senföl* zu Senfölnaphtalidin (Allyl-Naphtylsulfocarbamid) $C^{28}H^{14}N^2S^2$. ZININ. — 11. Ein Gemenge von Naphtalidin und *Schwefelcyanphenyl* wird fast sogleich fest unter Bildung von Phenyl-Naphtylsulfocarbamid $C^{34}H^{14}N^2S^2$. A. W. HOFMANN. — 12. Naphtalidin in weingeistiger Lösung gibt mit *Schwefelkohlenstoff* Sulfocarbonaphtalid und Hydrothion, LAURENT (*N. Ann. Chim. Phys.* 22, 104), DELBOS; ebenso bei mehrstündigem Erhitzen von Naphtalidin mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr. $2C^{20}NH^9 + 2CS^2 = C^{42}N^2H^{16}S^2 + 2HS$. SCHIFF. — Naphtalidin als Dampf mit *Schwefelkohlenstoffdampf* durch rothglühendes Porzellanrohr geleitet, setzt viel glänzende Kohle ab und gibt Schwefelblausäure und Hydrothion, wahrscheinlich zuerst neben letzterm Naphtalosulfocyansäure, $C^{20}CyH^7,S^2$, die dann in Kohle und Schwefelblausäure zerfällt. SCHLAGDENHAUFFEN. (*N. J. Pharm.* 34, 175.)

13. Verhält sich gegen *Chlorcyan* ähnlich wie Anilin, CAHOURS u. CLOEZ (*Compt. rend.* 38, 354; *Ann. Pharm.* 90, 91); leitet man durch im Schmelzen erhaltenes Naphtalidin, wie bei der Darstellung von Melanilin nach A. W. HOFMANN (vergl. V, 764), Chlorcyan, so bildet sich unter Erwärmung eine nach dem Erkalten schwarze harzige Masse, die zum grofsen Theil aus salzsaurem Menaphtalidin besteht. $2C^{20}NH^9 + C^2NCl = C^{42}NH^{17},HCl$. W. H. PERKIN. — 14. Naphtalidin gibt mit *Bromvinafer*, in einem Apparate, der das Zurückfliefsen der verdichteten Dämpfe gestattet, einige Stunden auf 40° bis 50° erwärmt, eine rothbraune Masse, die neben überschüssigem Bromvinafer Hydrobrom-Vinenaphtalidin enthält; dieselbe Reaction findet bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 14 Tagen statt. $C^{20}NH^9 + C^4H^5Br = C^{24}H^{13}N,HBr$. SCHIFF. — 15. Naphtalidin und *Iodvinafer* bilden Hydriod-Vinenaphtalidin SCHIFF. — 16. Gibt mit *Iodformafer* eine schmierige Masse, die weder aus Wasser noch aus Weingeist oder Aether krystallisirt erhalten wird. SCHIFF. — 17. Naphtalidin und *Anilin* wirken weder bei der Destillation noch beim Erhitzen des Gemisches im zugeschmolzenen Rohr im Oelbade auf einander ein. SCHIFF.

Verbindungen. 1. Fast unlöslich in *Wasser*, ZININ. — 2. Scheint sich mit Iod zu verbinden. ZININ. —

Naphtalidin ist eine starke Basis und verbindet sich mit allen *Sauerstoff-* und *Wasserstoff-Säuren* zu Naphtalidinsalzen; aus allen diesen Salzen wird es durch *Ammoniak* abgeschieden; die Salze der

Wasserstoffsäuren sind wasserfrei, die der Sauerstoffsäuren enthalten 1 At. Wasser, das sich nicht ohne Zerstörung der Salze abscheiden lässt. ZININ. Die Salze des Naphtalidins sind weifs und meist krystallisirbar, ZININ; sie färben sich an der Luft und am Lichte violett, ZININ; färben sich gelb, später roth und dann braun, SCHIFF, wahrscheinlich unter Sauerstoffaufnahme, ZININ, und durch Bildung von Oxynaphtalidin. PIRIA, SCHIFF. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid, salpetersaurem Silberoxyd, Goldchlorid, und im Allgemeinen allen oxydirenden Körpern, einen schön azurblauen Niederschlag, der bald purpurfarbig wird (vergl. VII, 92), Naphtameïn, PIRIA, Oxynaphtalidin $C^{20}H^9NO^2$, SCHIFF; ferner mit Chromsäure, je nach der Concentration der Flüssigkeit, eine grüne, blaue oder schwarze Farbe, A. W. HOFMANN; sie färben Fichtenholz gelb, wie Anilin, aber intensiver, A. W. HOFMANN.

Phosphorsaures Naphtalidin. — a. *Gewöhnliches.* — Eine selbst schwache Lösung von Naphtalidin erstarrt mit einer wässrigen Lösung von nicht geglühter Phosphorsäure zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen. Diese sind leicht löslich in kochendem Weingeist und Wasser; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Salz unverändert, aus der wässrigen scheidet es sich als eine Masse von weifsen, silberglänzenden Schüppchen ab. An der Luft wird es noch schneller roth wie das schwefelsaure Salz. ZININ. —

b. *Metaphosphorsaures.* — Eine weingeistige Lösung von Naphtalidin gibt mit weingeistigem Phosphorglas einen weifsen, pulverförmigen Niederschlag, der äufserst schwer löslich ist in Wasser und Weingeist. ZININ.

Schwefelsaures Naphtalidin. — Naphtalidin löst sich in Vitriolöl bei geringem Erwärmen zur klaren Flüssigkeit, die selbst bei 0° keine Krystalle gibt, beim Verdünnen mit Wasser dagegen eine grofse Menge schuppiger Krystalle ausscheidet, so dass die Flüssigkeit fest wird; dieselben Krystalle erhält man durch Auflösen von Naphtalidin in kochender verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten. ZININ. — Setzt man Schwefelsäure zu der Lösung von thionaphtamsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, und erwärmt, so entsteht bei genügender Concentration der Lösung, noch ehe dieselbe ins Kochen kommt, ein krystallischer Brei; bei weiterem Erwärmen lösen sich die Krystalle wieder, und beim Erkalten scheiden sich silberglänzende Blättchen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist gereinigt werden. (Vergl. VII, 89). PIRIA. — Weifse, silberglänzende Schüppchen; besitzt in hohem Grade den Geruch und Geschmack der freien Basis; röthet Lackmus. Verändert sich im trocknen Zustande an der Luft nicht, feucht oder in Lösung färbt es sich roth wie die Basis; die Lösung färbt die Haut erst roth, dann dunkelbraun. ZININ. — Bei der Temperatur des siedenden Wassers verwittert es zum leichten, mehlartigen, matten Pulver; schmilzt beim Erhitzen in der Retorte, zersetzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und lässt eine poröse glänzende Kohle, während ein Theil der Base mit dem Wasser überdestillirt. ZININ. — Ist schwer

in kaltem Wasser und Weingeist, in kochendem Weingeist langsam, aber in ziemlicher Menge löslich, so dass die gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, ZININ; löst sich weniger leicht in Wasser als *schwefelsaures Phtalamin*, und kann daher von diesem durch Krystallisiren getrennt werden. SCHÜTZENBERGER u. WILLM.

			ZININ. Bei 100° Mittel.
20 C	120	62,49	62,00
10 H	10	5,21	5,88
N	14	7,29	6,50
S	16	8,34	8,39
4 O	32	16,67	17,23
$C^{20}NH^9,HO,SO^3$	192	100,00	100,00

BECHAMP fand in solchem nach VII, 90, 3. dargestelltem Salze 20,812 Proc. SO^3, SCHÜTZENBERGER u. WILLM in solchem nach VII, 90, 4. erhaltenen und durch Krystallisiren von dem schwefelsauren Phtalamin getrenntem Salze 62,3 Proc. Kohle, 5,3 Proc. Wasserstoff, 20,8 Proc. Schwefelsäure und 8,65 Proc. Krystallwasser. —

Mit *Iodkalium* gibt die weingeistige Lösung des schwefelsauren Naphtalidins Fällung von schwefelsaurem Kali; die Lösung lässt beim Verdunsten harzige Masse, die Iod enthält, ohne Rückstand verbrennt und sich beim Lösen in heissem Wasser zersetzt. SCHIFF.

Hydrobrom-Naphtalidin. — Concentrirte weingeistige Lösung von schwefelsaurem Naphtalidin mit äquivalenter Menge concentrirter Lösung von Bromkalium oder Brombarium versetzt, gibt im erstern Falle nach kurzer Zeit, im letztern Falle sogleich Niederschlag von schwefelsaurem Salz. Das gefärbte Filtrat lässt bei langsamem Verdampfen krystallischen, leicht in Weingeist, weniger leicht in kaltem Wasser löslichen Rückstand von Hydrobrom-Naphtalidin. SCHIFF fand darin 35,53 Proc. Brom; die Formel $C^{20}NH^9,HBr$ verlangt 35,72 Proc. Br. SCHIFF. SCHIFF erklärt die Bildung dieses Salzes durch die Gleichung $S^2(C^{20}NH^{10})HO^8 + KBr = C^{20}NH^9,HBr + S^2KHO^8$.

Salzsaures Naphtalidin. — Naphtalidin in concentrirter weingeistiger Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, gibt weifse, feste Masse, die durch Pressen zwischen Fliefspapier und Trocknen im luftleeren Raum über Vitriolöl und Aetzkalk sorgfältig von Feuchtigkeit und Salzsäure befreit, und darauf im gewöhnlichen Becherglase im Oelbade sublimirt wird. ZININ. — Man erwärmt ziemlich concentrirte Lösung von thionaphtamsaurem Kali, Natron oder Ammoniak nahe zum Sieden, setzt dann *reine* Salzsäure zu und lässt einige Augenblicke kochen. Ist die Lösung sehr concentrirt, so entsteht selbst in der Wärme ein krystallischer Niederschlag von schwefelsaurem und salzsaurem Naphtalidin; in diesem Fall muss etwas Wasser zugesetzt und erwärmt werden, bis der Niederschlag wieder gelöst ist. Darauf wird die Schwefelsäure durch überschüssiges Chlorbarium gefällt und heifs filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Naphtalidin; die Mutterlauge gibt durch Zusatz von Salzsäure noch mehr Salz, das um so weniger darin löslich ist, je mehr Salzsäure zugesetzt wurde. PIRIA. — Krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Schüppchen, dem schwefelsauren Salz ähnlich, aus Wasser in asbestähnlichen Nadeln. ZININ.

— Sublimirt fast ohne alle Zersetzung, ZININ, PIRIA, bei 200° als leichte, wollige Masse, die aus feinen Nadeln besteht, ZININ, als schneeartige Krystallflocken. PIRIA. Ist sublimirt luftbeständig, ZININ; feucht oder in Lösung verändert es sich rasch an der Luft, ZININ, PIRIA; wird dann schneller roth als das schwefelsaure Salz, ZININ, und lässt sich nicht mehr durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Wasser reinigen. PIRIA. — Ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist und Aether löslich. ZININ.

			ZININ. Sublimirt. Mittel.
20 C	120	66,85	66,36
10 H	10	5,58	5,74
N	14	7,80	
Cl	35,5	19,77	19,03
$C^{20}NH^9,HCl$	179,5	100,00	

Salpetersaures Naphtalidin. — Naphtalidin löst sich beim Kochen in verdünnter, von salpetriger Säure freier Salpetersäure zur farblosen oder schwach röthlichen Flüssigkeit, aus der beim Erkalten das Salz in kleinen glänzenden Schüppchen krystallisirt, ZININ.

Chlorquecksilber-Naphtalidin. — Aetzsublimat fällt die weingeistige Lösung von Naphtalidin oder dessen Salzen gelb, käseartig. Der Niederschlag ist schwer in kaltem, aber vollkommen in heifsem Weingeist löslich, und fällt daraus beim Erkalten krystallisch nieder. ZININ.

Chlorplatin-salzsaures Naphtalidin. — Die weingeistige Lösung von salzsaurem Naphtalidin, in eine Lösung von Platinchlorid eingegossen, färbt sich grün und setzt das Salz als bräunlich-grüngelbes Pulver ab. Krystallisirt aus der heifsen Lösung beim Erkalten; löst sich schwer in Wasser, noch schwerer in Weingeist oder Aether. ZININ.

Hält bei 100° getrocknet 28,21 Proc. Platin. ZININ.

Oxalsaures Naphtalidin. — a. *Halb.* — Krystallisirt in schmalen, dünnen silberglänzenden, sich sternförmig vereinigenden Blättchen, ZININ. — Beim Erhitzen in der Retorte schmilzt es zuerst unter Verlust von Krystallwasser, gleich darauf entweichen unter Aufbrausen Wasser und gleiche Maafse Kohlensäure und Kohlenoxydgas, zugleich destillirt Naphtalidin und Carbonaphtalid, $C^{42}N^2H^{16}O^2$, über; $C^{44}H^{20}N^2O^8 = C^{42}H^{16}N^2O^2 + 4HO + 2CO$, oder besser: $2C^{44}H^{20}N^2O^8 = C^{42}H^{16}N^2O^2 + 2C^{20}NH^9 + 6HO + 4CO + 2CO^2$, DELBOS. Letzteres ist ein secundäres Zersetzungsproduct aus Oxanaphtalid, $C^{44}N^2H^{16}O^4$; das halbsaure Salz verhält sich beim Erhitzen wie das einfachsaure, nur gibt es mehr freies Naphtalidin und mehr Oxanaphtalid. ZININ.

			ZININ. Im Vacuum über Vitriolöl getrocknet.
44 C	264	70,20	66,13
20 H	20	5,32	5,33
2 N	28	7,45	
8 O	64	17,03	
$2(C^{20}NH^9),C^4H^2O^8$	376	100,00	

b. *Einfach.* — Krystallisirt in Häufchen von matten, weifsen Warzen; löslich in Wasser und Weingeist. ZININ. — Zersetzt sich bei trockener Destillation, gibt ein bräunlichgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich aus weingeistiger Lösung unverändert wieder absetzt. ZININ. Gibt beim Erhitzen bis zum völligen Schmelzen Carbonaphtalid. $2C^{24}H^{11}NO^{8} = C^{24}H^{16}N^{2}O^{2} + 6HO + 4CO + 2CO^{2}$, DELBOS. Gut getrocknet fängt es bei vorsichtigem Erwärmen gegen 200° zu schmelzen an, entwickelt darauf unter Aufblähen Wasser und Gemenge von 2 Maafs Kohlensäure und 1 Maafs Kohlenoxydgas; nach völligem Schmelzen besteht der flüssige, beim Erkalten strahligkrystallisch erstarrende Rückstand aus Oxanaphtalid und Formonaphtalid, $C^{22}H^{9}NO^{2}$, ZININ. (*Petersb. Acad. Bull.* 16, 242; *Ann. Pharm.* 108, 228; *J. pr. Ch.* 74, 379.)

			ZININ.
24 C	144	61,79	62,18
11 H	11	4,73	4,88
N	14	6,01	
8 O	64	27,47	
$C^{20}NH^{9},C^{4}H^{2}O^{8}$	233	100,00	

Anhang zum Naphtalidin.

Oxynaphtalidin.



$$C^{20}NH^{9}O^{2} = C^{20}NH^{7},2HO\ ?$$

PIRIA. (1850). *Compt. rend.* 31, 488; *Ann. Pharm.* 78, 31; *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 217; *J. pr. Chem.* 52, 56; *Pharm. Centr.* 1851, 380; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 500.

H. SCHIFF. *Ann. Pharm.* 101, 90; *J. pr. Chem.* 71, 108; *Chem. Centr.* 1857, 166; *Chem. Gaz.* 1857, 211; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1857, 389.

Naphtameïn. PIRIA. *Oxynaphtylamin.* SCHIFF.

Bildung. 1. Beim Zusammenbringen einer Lösung von Naphtalidin oder einem seiner Salze mit Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Goldchlorid, PIRIA, oder Chromsäure, Zink-, Zinn- oder Quecksilberchlorid, wobei weder Metall noch Chlor in die neue Verbindung eingehen. SCHIFF. — 2. Bei der ersten Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser vertheiltes Naphtalidin unter Entwicklung von Stickgas. GANAHL (*Ann. Pharm.* 99, 240). — Wahrscheinlich beruht die violette Färbung des Naphtalidins und seiner Salze, sowie der thionaphtamsauren Salze an der Luft ebenfalls auf Bildung von Oxynaphtalidin. PIRIA. SCHIFF.

Darstellung. Salzsaures Naphtalidin wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, so dafs noch keine Trübung entsteht, und unter fortwährendem Umrühren wässriges Eisenchlorid tropfenweise und im geringen Ueberschuss zugesetzt. Man läfst unter öfterm Umrühren einige Stunden stehen, sammelt den Niederschlag, wäscht ihn zuerst mit Wasser, bis dies nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird, dann mit Weingeist und trocknet im Vacuum,

Piria. — Ebenso verfährt Schiff, oder Er fällt schwefelsaures oder essigsaures Naphtalidin mit wässriger Chromsäure.

Eigenschaften. Leichtes, amorphes Pulver von dunkler Purpurfarbe (Robiquets Orceïn [VI, 278] sehr ähnlich). Piria. Feucht riecht es, besonders beim Erhitzen, dem Iod ähnlich, eigenthümlich. Nicht krystallisirbar. Schiff.

			Schiff.		
			a.	b.	c.
20 C	120	75,47	75,41	74,09	75,34
9 H	9	5,66	5,71	5,70	5,39
N	14	8,80	8,84		
2 O	16	10,07	10,04		
$C^{20}NH^{9}O^{2}$	159	100,00	100,00		

a. mit Chromsäure, b. mit Eisenchlorid erhalten. c. aus der Lösung in Vitriolöl durch Wasser gefällt. Schiff. Ist daher ein einfaches Oxydationsproduct des Naphtalidins und nicht, wie Piria meint, oxydirtes Naphtalidin, minus Ammoniak. Schiff.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erwärmen* und zersetzt sich sogleich, wobei sich aromatisch, nach Naphtalidin riechender Dampf entwickelt; lässt zuletzt schwer aber vollständig verbrennende Kohle, Piria, verbrennt beim Erhitzen an der Luft und lässt schwer verbrennliche Kohle. Schiff. — Feucht oder unter *Wasser* wird es bald violett, lässt sich daher schwer von rein blauer Farbe trocken erhalten. Schiff.

Verbindungen. 1. Ist unlöslich in *Wasser*. — 2. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* zur blauen, der Indigolösung ähnlich gefärbten Flüssigkeit, und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt, Piria. — 3. Unlöslich in *Ammoniak* oder *Aetzkali*, Piria. — 4. Löst sich in geringer Menge in *Weingeist*, diesem seine Farbe ertheilend, Piria. — 5. Löst sich reichlich und mit purpurner Farbe in *Aether* und fällt aus der Lösung bei freiwilligem Verdunsten wieder als amorphes Pulver nieder. Piria. — 6. Löst sich in concentrirter *Essigsäure* mit violetter Farbe; die Lösung wird nicht gefällt durch Wasser oder Weinsäure, während durch die meisten Säuren, Alkalien und Chlormetalle das Oxynaphtalidin daraus gefällt wird. Piria.

Verbindet sich nicht mit Säuren oder Basen. Schiff.

Lepidin.



$$C^{20}NH^{9} = C^{20}NH^{7},H^{2}.$$

Gr. Williams. *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, 2. Th.; *Chem. Gaz.* 1855, 301 u. 325; *J. pr. Chem.* 66, 334; Ausz. *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 491. Ferner: *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, 377; *Chem. Gaz.* 3 Th. 1856, 261 u. 283; Ausz. *J. pr. Chem.* 69, 355; *Chem. Centr.* 1856, 817; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1856, 532.

Von Williams isolirt, nachdem bereits Gerhardt seine Anwesenheit im Chinolin vermuthet hatte. Vergl. VI, 603.

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation des Cinchonins. — 2. Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, in das Steinkohlentheeröl übergehend. In beiden Fällen neben vielen andern Basen.

Darstellung. 1. *Aus Cinchonin.* Man verfährt nach VI, 601 und reinigt das über 270° (bei 266—271°, *J. pr. Chem.* 69, 363) Uebergehende durch oft wiederholtes Rectificiren. — 2. *Aus Steinkohlentheeröl.* Man fängt die nach VI, 602 bei der gebrochenen Destillation der Basen zwischen 250 und 267° übergehenden Antheile für sich auf. Die später, namentlich bei 274° übergehenden Antheile enthalten Kryptidin $C^{22}NH^{11}$.

Eigenschaften. Dem Chinolin ähnliches Oel, das aus Cinchonin erhalten bei 266 bis 271°, aus Steinkohlentheeröl erhalten bei 252 bis 257° siedet, im zweiten Falle von 1,072 spec. Gew. bei 15°. Besitzt nach 1 und nach 2 erhalten denselben Geruch. Dampfdichte nach 1 = 5,14; nach 2 erhalten = 5,15, bei 15° über dem Siedepunct, aber letzteres war etwas zersetzt.

	Aus Cinchonin.		Gr. Williams.	Maafs.		Dampfdichte.
20 C	120	83,91	83,29	C-Dampf	20	8,320
N	14	9,80	10,15	N-Gas	1	0,9706
9 H	9	6,29	6,57	H-Gas	9	0,6237
$C^{20}NH^9$	143	100,00	100,01	Lepidin-Dampf	2	9,9243
					1	4,962

Nach Williams ist das nach 1 erhaltene Lepidin vielleicht nur isomer, aber nicht identisch mit dem nach 2 erhaltenen, wofür der Unterschied im Siedepunkte (und das verschiedene Verhalten der Salze) sprechen.

Isomer mit Formechinolin (VI, 609) und Naphtalidin.

Zersetzungen. 1. Wird (nach 1.) beim Sieden etwas zersetzt, liefert Spuren Pyrrhol und kohlensaures Ammoniak. — 2. Wird durch *Iodformafer*, *Iodvinafer* und *Iodmylafer* in Forme-, Vine-, und Mylelepidin verwandelt.

Verbindungen. Das Lepidin bildet nach Darst. 1 erhalten krystallisirbare Salze, aber schwieriger krystallisirbare, wenn Basen von niedrigerem Siedepunkte dabei sind, ebenso das nach Darst. 2 erhaltene. Die aus letzterem erhaltenen Salze riechen nach Naphtalin.

Salzsaures Lepidin. — $C^{20}NH^9,HCl$. Kleine farblose Nadeln, die bei 100° noch nicht schmelzen.

Salpetersaures Lepidin. — Zwischen 260 und 266° übergegangenes Lepidin in mäfsig verdünnter Salpetersäure gelöst, gibt blassrothe Lösung und beim Abdampfen braunrothe zerfliefsliche Masse. Diese durch wiederholtes Pressen und Krystallisiren aus Weingeist gereinigt, bildet harte (im unreinen Zustande gelbe), luftbeständige Säulen, die bei 100° noch nicht schmelzen. — Aus Cinchonin und aus Steinkohlentheeröl erhaltenes Lepidin verhalten sich gegen Salpetersäure gleich.

	Säulen.		Gr. Williams.
20 C	120	58,25	57,69 bis 58,40
10 H	10	4,86	4,93 „ 4,90
2 N	28	13,59	
6 O	48	23,30	
$C^{20}NH^9,NO^5,HO$	206	100,00	

Zweifach-chromsaures Lepidin. — Wird durch Vermischen von wässriger Chromsäure mit Lepidin und Umkrystallisiren des krystallischen Pulvers aus Wasser erhalten. Schöne goldgelbe, lange Nadeln, die sich im feuchten, nicht im trockenen Zustande bei 100° zersetzen und beim Glühen Chromoxyd lassen. Aus Steinkohlentheeröl dargestelltes Lepidin gibt mit Chromsäure keine Krystalle, sondern ölige Verbindung.

	Nadeln.		GR. WILLIAMS.
20 C	120	47,36	47,05
N	14	5,52	
10 H	10	3,95	3,89
2 Cr	53,4	21,07	21,27
7 O	56	22,10	
$C^{20}NH^9,HO,2CrO^3$	253,4	100,00	

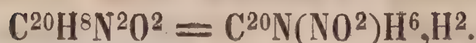
Salzsaures Lepidin liefert, mit *Chlorcadmium* in concentrirter Lösung zusammengebracht, krystallische Verbindung, der des salzsauren Chinolins (VI, 603) entsprechend (*Chem. Gaz.* 1855, 450; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1855, 551).

Chlorplatin-salzsaures Lepidin. — Wird aus dem zwischen 265 und 271° übergegangenen Lepidin erhalten. Bleibt aus Steinkohlentheeröl gewonnen, kurze Zeit nach der Fällung weich und wird später krystallisch.

			GR. WILLIAMS. Mittel.
20 C	120	34,36	34,04
N	14	4,01	
10 H	10	2,86	2,95
Pt	98,7	28,27	28,13
3 Cl	106,5	30,50	
$C^{20}NH^9,HCl+PtCl^2$	349,2	100,00	

Stickstoffstickoxydkern $C^{20}N(NO^2)H^6$?

Nitrosonaphtylin.



$$C^{20}H^8N^2O^2 = C^{20}N(NO^2)H^6,H^2.$$

A. H. CHURCH u. W. H. PERKIN. *Quart. J. Chem. Soc.* 9, 1; *J. pr. Chem.* 68, 248; *Chem. Gaz.* 1856, 139; *Instit.* 1856, 299; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1856, 607.

Bildung. 1. Durch Reduction von Binitronaphtalin mit Wasserstoff im Entstehungsmomente, $C^{20}H^6N^2O^8 + 8H = C^{20}H^8N^2O^2 + 6HO$. — 2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtalidin, $C^{20}NH^9 + NO^3 = C^{20}H^8N^2O^2 + HO$; oder salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Naphtalidin, $C^{20}NH^9,HCl + KO,NO^3 = C^{20}H^8N^2O^2 + KCl + 2HO$, CHURCH u. PERKIN; dabei entweicht viel Stickgas und es entsteht eine poröse braune Masse, die ein Gemenge von Nitrosonaphtylin und Naphtulmin, (VII, 25), ist. SCHÜTZENBERGER u. WILLM. (*Compt. rend.* 46, 894; *J. pr. Chem.* 74, 75.) — Entsteht wahrscheinlich auch durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungsmomente auf Nitronaphtalidin. CHURCH u. PERKIN.

Darstellung. Man setzt salpetrigsaures Kali zu salzsaurem Naphtalidin, wo fast reines Nitrosonaphtylin niederfällt. Wird der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Weingeist ausgezogen und die Lösung langsam verdampft, so scheidet sich das Nitrosonaphtylin allmählich in kleinen Krystallen aus.

Eigenschaften. Kleine, sehr dunkle Krystalle von grünem Metallglanz, ähnlich dem Murexyd; durch Wasser aus weingeistiger Lösung gefällt, scharlachroth. Unzersetzt schmelzbar, und zum Theil unzersetzt sublimirbar. Färbt Weingeist intensiv roth, welche Farbe durch Säuren in ein prächtiges Violett verwandelt, durch Alkalien wieder hergestellt wird; Baumwolle, Leinen, Papier etc. können dauernd orange gefärbt werden durch Eintauchen in die weingeistige Lösung des Nitrosonaphtylins; so gefärbte Stoffe werden durch Eintauchen in Säuren intensiv purpurblau, nehmen aber im Strome Wasser ihre orange Färbung rasch wieder an.

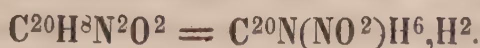
			CHURCH u. PERKIN.
20 C	120	69,77	69,76
8 H	8	4,65	4,80
2 N	28	16,28	16,39
2 O	16	9,30	9,05
$C^{20}H^8N^2O^2$	172	100,00	100,00

Unter Annahme von LAURENT's „substitutions nitrosées" ist Nitrosonaphtylin, $C^{20}H^6(NO^2)N,H^2$ = Naphtalidin, worin 1 At. H durch 1 At. NO^2 vertreten ist. Die Entdeckung des Nitrosonaphtylins und des analogen Nitrosophenylins weisen auf die Existenz eines ganz neuen Typus von Substitutionskörpern hin. CHURCH u. PERKIN.

Zersetzungen. 1. Bei starkem *Erhitzen* sublimirt ein Theil unzersetzt; darauf entweichen weifse Dämpfe und es bleibt Kohle. — 2. In *Weingeist* gelöst, scheint es sich allmählich theilweise zu zersetzen; in so veränderter Substanz steigt der Gehalt an Kohle auf 75 Proc. — 3. Starke *Salpetersäure* zerstört es. — 4. Die Farbe des Nitrosonaphtylins wird nicht durch *Alkalien* verändert, durch andauernde Einwirkung von *Wasserstoff im Entstehungsmomente* aber zerstört.

Verbindungen. Unlöslich in *Wasser* und in verdünnten *Säuren*. Löst sich in *rauchendem Vitriolöl* mit purpurblauer Farbe. Löst sich in *Weingeist* mit intensiv rother Farbe und wird daraus durch Wasser gefällt; löslich in *Aether*.

Ninaphtalidin.



$$C^{20}H^8N^2O^2 = C^{20}N(NO^2)H^6,H^2.$$

CH. S. WOOD. *Chem. Gaz.* 1859, 218; Ausz. *Chem. Centr.* 1859, 836.

Ninaphtylamin. WOOD.

Bildung. Durch Reduction von Binitronaphtalin in schwach ammoniakalischer Lösung durch Hydrothion. $C^{20}X^2H^6 + 8HS = C^{20}H^8N^2O^2 + 6HO + 8S$.

Darstellung. Man leitet Hydrothion in weingeistige, schwach ammoniakalische siedende Lösung von Binitronaphtalin etwa drei Stunden lang, wobei der gröfste Theil des Weingeistes abdestillirt, übersättigt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt gelbbraunes schwefelsaures Ninaphtalidin, aus dessen Lösung man durch Ammoniak die Basis abscheidet.

Eigenschaften. Schön karmesinrothe Krystalle. Wird bei 100° etwas zersetzt. Ist eine Basis, und in seinen Eigenschaften völlig verschieden von dem isomeren Nitrosonaphtylin. (Vergl. VII, 100.)

Schwefelsaures Ninaphtalidin. $C^{20}H^8N^2O^2,SO^3,HO$. — Weifse Schuppen; zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus wässriger Lösung.

Salzsaures Ninaphtalidin. — $C^{20}H^8N^2O^2,HCl$. Nadelförmige Krystalle.

Chlorplatin-salzsaures Ninaphtalidin. $C^{20}H^8N^2O^2,HCl,+PtCl^2$. Scheidet sich bei Zusatz von Zweifachchlorplatin zur Lösung der Basis in Aetherweingeist in gelbbräunlichen, ziemlich löslichen Krystallen aus.

Stickstoffamidkern $C^{20}NAdH^6$.

Seminaphtalidin.



$$C^{20}N^2H^{10} = C^{20}NAdH^6,H^2.$$

Zinin (1844). *J. pr. Chem.* 33, 29; *Ann. Pharm.* 52, 362. — *J. pr. Chem.* 57, 177; *Ann. Pharm.* 85, 329.

Azonaphtylamin.

Bildung. Beim Behandeln von Binitronaphtalin mit Hydrothion und Ammoniak. Zinin.

Darstellung. Man löst Binitronaphtalin in mit Ammoniak gesättigtem Weingeist, leitet durch die dunkelkarminrothe Lösung Hydrothion, bis sie bei völliger Sättigung grünlich-braungelb geworden ist, kocht dann in der Retorte, wo sich viel pulvriger Schwefel absetzt, daher bei der Destillation dieselben Vorsichtsmafsregeln nöthig sind, wie bei der Darstellung von Naphtalidin, VII, 89, 1. Wenn sich aus dem Rückstande in der Retorte kein Schwefel mehr absetzt, so setzt man Wasser hinzu, kocht auf, filtrirt kochend und lässt erkalten, wo viel lange kupferrothe Nadeln krystallisiren. In der Retorte bleibt eine schwarzbraune, harzige, in der Hitze zähe Masse, die noch einige Male mit Wasser ausgekocht wird, so lange dieses beim Erkalten noch Krystalle absetzt. Die Krystalle werden in heifsem Wasser gelöst, und die nöthigenfalls filtrirte Lösung gut verschlossen abgekühlt, wo man fast metallglänzende, gelbe, ins Kupferrothe spielend gefärbte Krystalle erhält, die durch wiederholtes Umkrystallisiren abwechselnd aus Weingeist und Wasser farblos werden. Die rothe Färbung rührt von einem Harz her, das in Weingeist löslicher ist als die Basis, aus Wasser in feinen matten Nadeln

krystallisirt, beim Erwärmen zur rothen Flüssigkeit schmilzt und unter theilweiser Zersetzung ohne Verpuffung destillirt. ZININ.

Eigenschaften. Aus Weingeist krystallisirt, sehr glänzende lange Nadeln. Verändert sich nicht bei 100°, schmilzt bei 160° zur gelbbraunen Flüssigkeit und sublimirt in geringer Menge. Kocht über 200°, sublimirt sich zum Theil im Halse der Retorte und destillirt zum Theil unzersetzt, während ein anderer Theil zersetzt wird, viel Kohle lässt, und dessen Zersetzungsproducte das Sublimirte und Destillirte braun färben und verunreinigen. Luftbeständig.

			ZININ. Mittel. Bei 100° in trockner Luft.
20 C	120	75,79	75,60
10 H	10	6,31	6,31
2 N	28	17,90	18,00
$C^{20}NAdH^8$	158	100,90	99,91

Ist $C^{10}H^5N$, und bei seiner Bildung muss sich daher das Atomgewicht des Binitronaphtalins halbiren. ZININ. Aus Binitronaphtalin, $C^{20}X^2H^6$, kann nicht eine Verbindung mit 10C entstehen, ist daher $C^{20}H^{10}N^2$. LAURENT. (*Compt. chim.* 1849, 165.)

Zersetzungen. 1. Die Lösungen des Seminaphtalidins in Wasser, Aether oder Weingeist, besonders die letztere, verändern sich schnell an der *Luft*, werden trübe und braun, lassen ein braunes Pulver fallen und geben beim Abdampfen nur wenig dunkelbraune Krystalle. — 2. Brennt, auf Platinblech *erhitzt*, mit gelber, stark rufsender Flamme und naphtalinartigem, nicht unangenehmem Geruch. — 3. Wird durch starke *Salpetersäure* in ein violettbraunes Pulver verwandelt, wohl dasselbe, welches sich aus den Lösungen an der Luft abscheidet. — 4. Leitet man *Chlorgas* durch wässriges salzsaures Seminaphtalidin, so verwandelt es sich in ein rothbraunes Pulver, fast unlöslich in Wasser, sich in heifsem Weingeist mit dunkelkarminrother Farbe lösend und beim Erkalten unverändert abscheidend. — 5. Durch *chlorsaures Kali* (und Salzsäure?) wird es in ein ähnliches, etwas helleres Pulver verwandelt.

Verbindungen. — Löst sich in *Wasser* schwer mit schwach bräunlichrother Farbe.

Verbindet sich mit Säuren zu *Seminaphtalidinsalzen*; die mit Sauerstoffsäuren enthalten 2 At. Wasser. — Trocknes Seminaphtalidin löst sich in Vitriolöl zur dunkelvioletten Flüssigkeit, die Monate lang unverändert bleibt, bei Zusatz von Wasser aber sogleich zur röthlich-weifsen krystallischen Masse erstarrt. Die weingeistige Lösung des Seminaphtalidins wird durch alle wässrigen Säuren entfärbt; die concentrirte erstarrt mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure zu einer weichen krystallischen Masse, aus mikroscopischen weifsen Nadeln oder Blättchen bestehend; aus der wässrigen Lösung dieser Masse fällt Ammoniak unverändertes Seminaphtalidin in röthlichen Nadeln.

Phosphorsaures Seminaphtalidin. — Durch Zusammengiefsen der weingeistigen Lösung der Base mit wässriger Phosphorsäure erhalten, bildet es weifse glänzende Krystallschüppchen, beständiger als das schwefelsaure Salz. Löst sich schwer in Wasser und Weingeist und krystallisirt daraus fast unverändert.

Schwefelsaures Seminaphtalidin. — Man setzt zur concentrirten weingeistigen Lösung von Seminaphtalidin mäfsig verdünnte wässrige Schwefelsäure, doch nur so viel, dass noch freie Basis, erkennbar an der Farbe der Flüssigkeit, vorhanden ist. Der weifse Niederschlag wird auf dem Filter so lange mit Weingeist gewaschen, bis dieser ziemlich farblos abläuft, zwischen Fliefspapier abgepresst, darauf im Vacuum über Vitriolöl und dann im trockenen Luftstrom bei 100° getrocknet. — Kleine, weifse, schuppige Krystalle; oder getrocknet weifses, mattes, an der Luft unveränderliches Pulver. Färbt sich über 100° roth und zersetzt sich. Löst sich schwer und unter theilweiser Zersetzung in Wasser oder Weingeist; die kochende Lösung setzt beim Erkalten bräunliche Blättchen ab.

			Zinin. Bei 100°
20 C	120	46,87	47,09
12 H	12	4,69	4,80
2 N	28	10,93	
2 O	16	6,25	
2 SO^3	80	31,26	31,00
$C^{20}NAdH^{8},2HO,2SO^{3}$	256	100,00	

Salzsaures Seminaphtalidin. — Die kalte weingeistige Lösung von Seminaphtalidin wird mit mäfsig starker Salzsäure tropfenweifse versetzt, wobei, um Erhitzung zu vermeiden, abgekühlt wird. Die Flüssigkeit erstarrt zum weifsen dicken Brei von silberglänzenden Blättchen. Diese werden auf dem Filter mit wenig Weingeist gewaschen, zwischen Fliefspapier gepresst, und im Vacuum über Vitriolöl und Aetzkalk, dann im trockenen Luftstrome bei 100° getrocknet. — Weifses krystallisches Pulver; trocken unverändert aufzubewahren, im feuchten Zustande dagegen leicht veränderlich; wird beim Erhitzen zersetzt und lässt sich nicht sublimiren. Schwer löslich in Wasser und Weingeist; die Lösungen färben sich an der Luft braun.

			Zinin. Bei 100° Mittel.
20 C	120	15,91	51,81
12 H	12	5,19	5,21
2 N	28	12,27	
2 Cl	71	30,63	30,51
$C^{20}NAdH^{8},2HCl$	231	100,00	

Salzsaures Seminaphtalidin gibt mit *Sublimat* eine leicht lösliche, in weifsen, silberglänzenden, ziemlich grofsen Blättchen krystallisirende Verbindung.

Chlorplatin-salzsaures Seminaphtalidin. — Gelblichbraunes, schwer lösliches Pulver. Lässt, gut getrocknet, beim Glühen 34,56 Proc. Platin; $C^{20}N^2H^{10},2HCl + 2PtCl^2 = 34,63$ Proc. Pt.

Seminaphtalidin scheint mit *Blausäure* nicht verbindbar; es löst sich in der wässrigen Säure nicht leichter als in Wasser und krystallisirt aus weingeistiger, mit concentrirter Blausäure versetzter Lösung unverändert.

Wässrige *Schwefelblausäure* löst Seminaphtalidin besonders beim Erwärmen leicht und reichlich; beim Abkühlen der Lösung bilden sich weifse, glänzende Blättchen des schwefelblausauren Salzes.

Kleesaures Seminaphtalidin. — Weifses, krystallisches Pulver, schwer in Wasser, noch schwerer in Weingeist und Aether löslich; die heifse Lösung lässt beim Abkühlen weifse, glänzende Blättchen fallen.

Weinsaures Seminaphtalidin. — Wie das phosphorsaure Salz darzustellen. Krystallisirt in feinen, sternförmig gruppirten, weifsen Nadeln. Ziemlich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich; zersetzt sich im gelösten Zustande, im trocknen weniger leicht.

Seminaphtalidin löst sich in *Weingeist* und in *Aether* mit viel dunklerer Farbe als in Wasser. (Diese Angaben ZININ's beziehen sich auf das noch gefärbte Seminaphtalidin. CARIUS.)

Gepaarte Verbindungen von $C^{20}NH^7$, *oder einem ähnlichen Kern.*

Naphtalidinschwefelsäure.



$$C^{20}NH^9S^2O^6 = C^{20}NH^9,2SO^3.$$

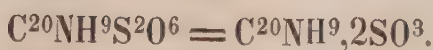
LAURENT. *Compt. rend.* 31, 537; *J. pr. Chem.* 52, 58; *Pharm. Centr.* 1851, 157; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 508.

Acide sulfonaphtalidamique, LAURENT.

Bildung. 1. Beim Behandeln von Nitronaphtalinschwefelsäure, $C^{20}XH^7,2SO^3$, mit Hydrothion-Ammoniak. — 2. Bei gelindem Erhitzen von Carbonaphtalid, $C^{42}N^2H^{16}O^2$, mit Vitriolöl unter Entwicklung von Kohlensäure; beim Verdünnen mit Wasser niederfallend. $C^{42}N^2H^{16}O^2 + 4HO,SO^3 = 2C^{20}NH^9,2SO^3 + 2CO^2 + 2HO$.

Ob diese Säure mit der Thionaphtam- und Naphtion-Säure, $C^{20}NH^9S^2O^6$, nur isomer ist, oder ob sie mit der Naphtionsäure identisch ist, ist unbekannt. CARIUS.

Naphtionsäure.



$$C^{20}NH^9S^2O^6 = C^{20}NH^9,2SO^3.$$

PIRIA (1850). *Sull'azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina,* Pisa, 1850; *Ann. Pharm.* 78, 31; *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 217; Ausz *Compt. rend.* 31, 488; *J. pr. Chem.* 52, 56; *Pharm. Centr.* 1851, 380; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 500.

Bildung. Beim Kochen von Nitronaphtalin mit schwefligsaurem Ammoniak neben der isomeren Thionaphtamsäure. Dabei verwandelt das schwefligsaure Ammoniak das Nitronaphtalin (wie Ammoniak und Hydrothion) in Naphtalidin, dieses bindet dann 2 At. SO^3 und bildet damit die 2 isomeren Säuren in ungefähr gleichen Mengen; die sich jedoch nicht in einander verwandeln lassen. PIRIA.

Darstellung. 1 Th. Nitronaphtalin, nach PIRIA's Vorschrift (vergl. VII, 78, 1) dargestellt und bis zum Aufhören der sauren Reaction mit Wasser gewaschen, wird mit 5 Th. Weingeist bis zur völligen Lösung erwärmt, dann unter fortwährendem Erwärmen mit 5 Th. wässrigem, schwefligsauren Ammoniak von 1,24 spec. Gew. vermischt. Die Mischung wird röthlich, dann gelb, setzt bei fortdauerndem gelinden Sieden an den Wänden des Kolbens Krusten von saurem-schwefligsauren Ammoniak ab, wird sauer, wodurch die Thionaphtamsäure zersetzt und sehr viel Harz gebildet wird, das die Bildung und Reinigung der Säuren sehr erschwert; daher ist nöthig, gepulvertes kohlensaures Ammoniak bis zur vollkommenen Lösung der Kruste und alkalischen Reaction der Flüssigkeit zuzusetzen, so oft diese sauer wird. Nach 8stündigem Kochen ist die Zersetzung beendigt, erkennbar daran, dass ein Tropfen der Flüssigkeit in Wasser keine Trübung mehr hervorbringt. Die Flüssigkeit bildet 2 Schichten, die obere, gröfsere enthält die Zersetzungsproducte des Nitronaphtalins in Weingeist gelöst, die untere wässriges schwefelsaures und überschüssiges schwefligsaures Ammoniak. Die obere Schicht wird decanthirt, über freiem Feuer zur öligen Consistenz abgedampft und 24 Stunden an einen kühlen Ort gestellt, wodurch sie zu einer Masse blättriger orangegelber Krystalle von thionaphtamsaurem Ammoniak erstarrt. Die Mutterlauge hält unkrystallisirbares naphtionsaures Ammoniak, sie wird auf 100° erwärmt und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch Naphtionsäure als röthlichweifses Pulver gefällt, und aus beigemengtem schwefligsauren Ammoniak schweflige Säure entwickelt wird. Die Säure wird erst mit Wasser, dann mit Weingeist gewaschen, bis beides farblos abläuft, darauf zur völligen Reinigung in das Kalk- oder Natronsalz verwandelt, aus dem durch Umkrystallisiren weifs erhaltenen Salze durch überschüssige Salzsäure abgeschieden, und bei möglichst abgehaltener Luft wieder erst mit ausgekochtem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen. 200 Gramm Nitronaphtalin geben so 62,5 Gramm fast reines naphtionsaures Natron.

Eigenschaften. Aus kalter Lösung des Natron- oder Kalk-Salzes gefällt, weifses voluminöses Pulver, aus heifser Lösung gefällt, kleine leichte seidenartige Krystalle, geschmack- und geruchlos, reagirt sauer. Die Krystalle verlieren bei 100° 1 At. Wasser, dann bei 150° nicht mehr.

	Krystallisirt.		PIRIA.
20 C	120	51,72	51,54
10 H	10	4,31	4,48
N	14	6,03	6,14
2 S	32	13,80	14,14
7 O	56	24,14	23,70
$C^{20}NH^9,2SO^3 + Aq.$	232	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Naphtionsäure, besonders die feuchte, wird an der *Luft* leicht verändert; sie wird leicht durch *oxydirende Körper* zersetzt, ist aber gegen die meisten andern chemischen Agentien sehr beständig. — 2. Verbrennt beim *Erhitzen* auf Platinblech unter Entwicklung von schwefliger Säure und einem verbrennlichen, aromatisch nach Bittermandelöl riechenden Dampfe, schwer verbrennliche Kohle von der Form der Substanz lassend. — 3. Wird nicht verändert durch *verdünnte Salpetersäure*, von *concentrirter*, besonders *salpetriger Säure* haltender, oder *heifser* aber in ein braunes Harz verwandelt, ähnlich dem durch andere Oxydationsmittel gebildeten. — 4. *Chlor* in die wässrige Lösung eines naphtionsauren Salzes geleitet, färbt diese braun und scheidet endlich ein braunes Harz ab; ähnlich wirkt *chromsaures Kali*, besonders mit *Schwefelsäure* gemischt. — 5. Wird von concentrirter *Salzsäure* weder gelöst, noch zersetzt, von concentrirter *Natronlauge* nicht verändert.

Verbindungen. 1. Löst sich in 2000 Th. kaltem *Wasser;* leicht in siedendem, beim Erkalten sich in Krystallen daraus abscheidend. — 2. Löst sich besonders in der Wärme in *Vitriolöl*, und wird durch Wasser unverändert gefällt; die Lösung wird erst bei 220° unter Entwicklung von schwefliger Säure geschwärzt.

Naphtionsäure ist eine starke Säure; sie scheidet die Essigsäure aus ihren Salzen ab und löst sich leicht in einer Lösung von essigsaurem Kali. Die Salze mit Alkalien reagiren neutral, die mit schweren Metalloxyden sauer; Mineralsäuren fällen Naphtionsäure als weifses Krystallpulver, Essigsäure fällt die wässrige Lösung nicht, die weingeistige unvollständig. — Die naphtionsauren Salze sind schwer von rothem Farbstoff zu befreien, am besten durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist vor Licht geschützt; ihre Lösungen schillern wie die des Chinins in Roth, Blau und Violett, 1 Th. naphtionsaures Natron in 200,000 Th. Wasser gelöst zeigt noch dieses Schillern. Im festen Zustande sind die Salze luftbeständig, die Lösungen färben sich an der Luft und am Lichte, nicht im Dunkeln, roth. — In der Lösung von naphtionsauren Salzen erzeugt Eisenchlorid einen ziegelrothen, beim Erhitzen braun werdenden Niederschlag, salpetersaures Silberoxyd einen weifsen krystallischen, Sublimat einen weifsen, in der Wärme löslichen, beim Erkalten wieder entstehenden Niederschlag; Platinchlorid gibt eine hellgelbe Fällung; Goldchlorid färbt die Lösung sogleich purpurroth, und fällt dann reducirtes Gold; schwefelsaures Kupferoxyd färbt gelb; essigsaures Bleioxyd, Chlorbarium, Blutlaugensalz, Zinkvitriol, Brechweinstein geben keine Reaction.

Naphtionsaures Kali. — Die braune Lösung der rohen Naphtionsäure in kochender concentrirter Kalilauge setzt beim Erkalten Krystalle ab, die aus möglichst wenig Weingeist 2- bis 3mal umkrystallisirt werden. — Kleine glimmerartige, schwach gefärbte Blättchen; sehr leicht in Wasser oder Weingeist, aber schwer in wässriger oder weingeistiger Kalilauge löslich. Hält 14,84 Proc. K und 11,87 Proc. S, ist also $C^{20}NH^9S^2O^6,KO$, Rechnung = 14,98 Procent K und 12,25 Procent S.

Naphtionsaures Ammoniak ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und krystallisirt schwer.

Naphtionsaures Natron. — Die rohe Säure wird mit gepulvertem kohlensauren Natron und wenig Weingeist von 60 Proc. erwärmt, Lösung kochend filtrirt und 10 bis 12 Stunden hingestellt, wo sie naphtionsaures Natron in schönen grofsen, durchsichtigen und wenig gefärbten Säulen absetzt. Die Mutterlauge gibt bei freiwilligem Verdunsten noch mehr, aber gefärbt. Das rohe Salz wird gepulvert, im Trichter mit concentrirtem weingeistigen Natron gewaschen, das die harzige Materie sehr gut, das Salz durchaus nicht löst, und der Rückstand wiederholt aus wenig schwachem kochenden Weingeist mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt, bis farblose Krystalle erhalten werden. — Grofse, gut ausgebildete Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems, oder, aus Wasser krystallisirt, undeutliche, nicht bestimmbare Formen, wie es scheint in diesem Fall mit mehr Krystallwasser. Nimmt, durch Erhitzen vollständig von Krystallwasser befreit, dasselbe an feuchter Luft wieder auf, und zeigt sich, in Wasser gelöst, unverändert, löst sich dagegen in wässrigem Weingeist erst nach langem Kochen, und diese Lösung gibt beim Erkalten eine Masse von kleinen, undeutlichen, blumenkohlartig verwachsenen Krystallen, die sich bald in dicke Säulen von der ursprünglichen Form umwandeln: Fig. 81 mit Flächen h. i:u = 118°56′; i:h = 96°34′; u:u′ = 111°55′; Achsenverhältniss a : b : c = 1:0,760:0,914. — Ist, in Masse gesehen, fast immer schwach gelblich; verändert sich an trockner Luft nicht und verliert kein Krystallwasser. Die Lösung färbt sich an der Luft, besonders im Sonnenlichte, rothbraun. Leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und wenig löslich in alkalischem Wasser oder Weingeist; die gesättigte Lösung wird daher durch Lösungen der fixen Alkalien vollständig gefällt. Schmeckt anfänglich kaum bemerkbar, aber nach einiger Zeit süfs und anhaltend.

			Piria.
	Krystallisirt.		Mittel.
20 C	120	37,85	37,56
16 H	16	5,05	5,23
Na	14	7,26	7,15
N	23	4,42	4,50
2 S	32	10,09	9,76
14 O	112	35,33	35,80
$C^{20}NNaH^8S^2O^6 + 8Aq.$	317	100,00	100,00

Enthält 8 Atome Krystallwasser, von denen 7 At. = 20,00 Proc. (Mittel), berechnet 19,87 Proc., bei 80° ungefähr, das achte Atom, 2,67 Proc., bei 130° ungefähr fortgehen. Piria.

Naphtionsaurer Baryt. — Wird dargestellt: 1. Durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure; ist dann gewöhnlich durch harzige Materie stark roth gefärbt, und durch Abwaschen mit kaltem Weingeist, Lösen in kochendem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren zu reinigen. — 2. Besser als 1.: Durch Auflösen von 2 Th. krystallisir-

tem naphtionsaurem Natron und 1 Th. Chlorbarium in 10 Th. siedendem Wasser; beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz sogleich ziemlich rein, und kann von allem Chlorbarium durch 2maliges Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser gereinigt werden. — Krystallisirt je nach der Temperatur in zwei verschiedenen Formen, wahrscheinlich mit verschiedenem Krystallwasser-Gehalt; aus ziemlich concentrirter Lösung scheiden sich schon in der Wärme glimmerartige weiſse, etwas amethystfarbene Blättchen. Aus verdünnter Lösung krystallisiren erst nach völligem Erkalten groſse, durchsichtige, rhomboidale Blätter, dem Kalksalze ähnlich und wahrscheinlich mit diesem isomorph; letztere Krystalle verwittern sehr schnell, werden noch vor dem Trocknen undurchsichtig, ebenso, selbst in der Kälte, beim Zusammenbringen mit Weingeist oder mit Wasser von über 30°. — Ist ziemlich löslich in Wasser.

Naphtionsaurer Kalk. — Man erhitzt rohe Naphtionsäure mit Kalkmilch zum Kochen, dampft die filtrirte Lösung im Wasserbade ein und lässt 12 bis 24 Stunden stehen, wo sich groſse, röthlich gefärbte Krystalle absetzen. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen noch mehr, aber stärker gefärbte Krystalle. — Von allen naphtionsauren Salzen am leichtesten zu reinigen durch Waschen des gepulverten Salzes auf dem Trichter mit kaltem Weingeist, dann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser mit Thierkohle. — Weiſse, fettglänzende Tafeln, unvollkommen durchsichtig, einzeln betrachtet farblos, in Masse aber schön rosenroth. Trocken luftbeständig, färbt sich aber in wässriger Lösung. In Wasser leicht, in Weingeist fast unlöslich. Reagirt neutral. Fig. 86 mit Flächen α und f ohne m. i:u und u' = 124°19'; i : f = 115°41'; i:α = 116°30'; i : h = 59°30'; u : u' = 117°4'; Achsenverhältniss = a:b:c = 1: 1,355 : 1,662. Die Krystalle sind meist Umdrehungszwillinge mit gekrümmten Flächen, bei denen die Neigung der beiden Flächen i ungefähr 172°44' ist.

	Krystallisirt.		PIRIA. Mittel.
20 C	120	38,22	38,13
16 H	16	5,10	5,14
Ca	20	6,37	6,33
N	14	4,46	4,58
2 S	32	10,19	
14 O	112	35,66	
$C^{20}NCaH^{8}S^{2}O^{6}+8Aq.$	314	100,00	

Verliert bei 100° 7 At. (Rechnung = 20,05 Proc.) Krystallwasser, zwischen 100° und 160° das achte (Rechnung = 2,86 Proc.); PIRIA fand im Mittel: 20,00 Proc. und 2,78 Proc. Wasser.

Naphtionsaure Magnesia. — Durch 2stündiges Kochen von 1 Th. kohlensaurer Magnesia mit 2 Th. roher Naphtionsäure; aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisiren beim Erkalten stark roth gefärbte Nadeln, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem schwachen Weingeist vom gröſsten Theil des Farbstoffs zu reinigen. — Krystallisirt je nach der Temperatur in zwei verschiedenen Formen mit verschiedenem Krystallwassergehalt: a. Aus concentrirter Lösung beim

Erkalten in langen Säulen, wahrscheinlich des 2- und 1achsigen Systems, mit 2flächiger Zuschärfung der Enden, die 3,92 Proc. Mg. halten und bei 150° 23,15 Proc. Wasser verlieren, also $C^{20}NMgH^8S^2O^6+8Aq.$ sind (Rechnung 3,92 Proc. Mg. und 23,52 Proc. Aq.). Die Krystalle werden an der Luft durch Absorption von Wasser rasch trübe. — b. Die Mutterlauge von a, im Vacuum oder freiwillig verdunstet, giebt schöne grofse roth gefärbte, 2- und 1gliedrige Krystalle: Fig. 91 mit Flächen f und t. u:u' = 76°22'; i:t = 132°51'; i:u und u' = 114°157'; i:f = 77°43'. Luftbeständig, wird in heifsem Wasser undurchsichtig, verliert das Krystallwasser bei 100° nur theilweise, bei 150° vollständig, im Ganzen 27,56 Proc., ist daher $C^{20}NMgH^8S^2O^6 + 10Aq.$ (Rechnung 27,78 Proc. Wasser.)

Naphtionsaures Zinkoxyd. — Man löst 2 Th. naphtionsaures Natron mit 1 Th. schwefelsaurem Zinkoxyd in wenig siedendem Wasser. Beim Erkalten krystallisiren, zuweilen erst nach dem Umrühren der erkalteten Lösung, grofse perlglänzende Blätter, wie Naphtalin aussehend, durch Umkrystallisiren aus Weingeist und dann aus Wasser zu reinigen. — Längliche rhomboidale Blätter, durchsichtig und roth gefärbt; oder aus heifsem Weingeist beim Erkalten krystallisirt, kurze viereckige Säulen. Wird bei 90° undurchsichtig, aber erst wasserfrei, wenn es längere Zeit im Strome trockner Luft auf 150 bis 160° erwärmt wird; wird bei höherer Temperatur zersetzt, gibt aromatischen Dampf und dann schweflige Säure. Löst sich leicht in Wasser und, besonders in der Wärme, in wasserfreiem Weingeist.

Naphtionsaures Bleioxyd. — Essigsaures Bleioxyd und naphtionsaures Natron zersetzen sich nicht. — Die Lösung von salpetersaurem Bleioxyd in heifsem, concentrirten, wässrigen, naphtionsauren Natron setzt beim Erkalten kurze, rothe, um einen Mittelpunct gruppirte Nadeln oder kleine Körner ab. Färbt sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung roth und krystallisirt dann nicht mehr. Röthet Lackmus. Löst sich wenig in Wasser, nicht in Weingeist. — Verliert bei 150° in trockner Luft 5,15 Proc. Krystallwasser, 2 At. = 5,24 Proc. Wasser.

Naphtionsaures Kupferoxydul? — Die Lösung von naphtionsaurem Natron färbt sich bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd roth. Fällt man das überschüssige schwefelsaure Kupferoxyd durch Weingeist und verdunstet im Vacuum, so bleibt unkrystallischer, rothbrauner Rückstand, aus dessen wässriger Lösung Kali Kupferoxydulhydrat scheidet.

Naphtionsaures Silberoxyd. — Die Lösung von naphtionsaurem Natron fällt aus völlig neutralem, salpetersauren Silberoxyd weifsen Niederschlag, der sich zuerst wieder löst und dann bleibend wird, indem er sich in weifses, leichtes, käsiges Pulver verwandelt; zuweilen behält das Salz die letztere Form, zuweilen aber verwandelt es sich rasch in kleine, schwere, körnige Krystalle von Diamantglanz. In Wasser etwas löslich, besonders in der Wärme, krystallisirt dann beim Erkalten. Wird am Lichte grau, ohne sich weiter zu verändern. Gibt beim Erhitzen dieselben flüchtigen Pro-

ducte wie die übrigen naphthionsauren Salze und lässt metallisches Silber mit sehr schwer verbrennlicher Kohle gemengt.

Krystallisirt oder amorph.			Piria. Mittel.
20 C	120	34,48	34,35
10 H	10	2,88	3,04
Ag	108	31,03	31,38
N	14	4,02	4,16
2 S	32	9,20	9,22
8 O	64	18,39	17,85
$C^{20}NAgH^{8}S^{2}O^{6}+2Aq$	348	100,00	100,00

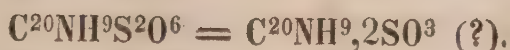
Hält 5,23 Proc. Krystallwasser, die bei 120° entweichen, 2 At. = 5,17 Proc.

Naphtionsaures Silberoxyd mit Ammoniak. — Naphtionsaures Silber gibt mit heifsem wässrigen Ammoniak klare Lösung, die beim Erkalten körnige, weifsgraue Krystalle absetzt. Gleicht dem Silbersalz; wird am Lichte sehr wenig angegriffen; zersetzt sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Ammoniak.

			Piria.
20 C	120	31,41	31,70
16 H	16	4,19	4,33
Ag	108	28,27	28,85
3 N	42	10,99	10,76
2 S	32	8,38	
8 O	64	16,76	
$2NH^{3},C^{20}NAgH^{8}S^{2}O^{6}+2Aq$	382	100,00	

Naphtionsäure löst sich kaum in *Weingeist*.

Thionaphtamsäure.



$$C^{20}NH^{9}S^{2}O^{6} = C^{20}NH^{9},2SO^{3}\ (?).$$

Piria (1850). *Sull'azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina*, Pisa 1850; *Ann. Pharm.* 78, 31; *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 217; Ausz. *Compt. rend.* 31, 488; *J. pr. Chem.* 52, 56; *Pharm. Centr.* 1851, 380; *Liebig* u. *Kopp's Jahresber.* 1850, 500.

Bildung. Wird neben der isomeren Naphtionsäure (vergl. VII, 106) und in etwa gleicher Menge, beim Kochen von Nitronaphtalin mit schwefligsaurem Ammoniak als unreines thionaphtamsaures Ammoniak in pomeranzengelben Blättern erhalten (vergl. VII, 106). Die Mutterlauge hält das naphtionsaure Ammoniak.

Thionaphtamsäure lässt sich nicht unzersetzt aus dem Ammoniaksalz abscheiden, sondern zerfällt bei Zusatz von Säuren, selbst von kalter Essigsäure in schwefelsaures Naphtalidin, das dann krystallisirt.

Die *thionaphtamsauren Salze* krystallisiren in grofsen, röthlichen oder amethystrothen perlglänzenden Blättern. Ihre Lösung färbt sich an der Luft schnell braunroth, ohne Zweifel durch Bildung von Oxynaphtalidin (VII, 97), unter dem oxydirenden Einflusse der Luft auf

das Naphtalidin, Piria; diese Zersetzung findet besonders in der Wärme und im Lichte statt, Alkali verhindert sie, wesshalb man die Salze weniger gefärbt erhält, wenn man sie aus Lösungen mit wenig überschüssigem Alkali krystallisiren lässt. Vielleicht sind die ganz reinen Salze farblos. Piria. Dabei werden aus 1 At. Salz 2 At. Schwefelsäure frei, von denen blofs 1 At. durch das Naphtalidin neutralisirt wird, also entsteht freie Schwefelsäure, die die Zersetzung beschleunigt. Erhitzt man die Lösung von ganz neutralem Ammoniaksalze auf 80° bis 90° unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so färbt sie sich unter Abscheidung von geschmolzenem braunen Harz, wird sehr sauer, und hält nun schwefelsaures Naphtalidin; bei Zusatz von sehr wenig Aetzkali indessen bleibt das Kalisalz auch bei sehr langem Erhitzen unverändert. Die Salze mit überschüssigem Kalkhydrat destillirt geben öliges, dann krystallisirendes Naphtalidin.

Thionaphtamsaures Ammoniak. — Das rohe Salz wird in 2 Th. kochenden Wassers (vergl. VII, 106) mit einigen Tropfen Ammoniak gelöst und durch Erkalten krystallisirt erhalten. — Kleine röthliche Glimmerblättchen, deren Lösung sich schneller als die anderer Salze färbt. Sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Thionaphtamsaures Kali. — Man kocht wässriges Ammoniaksalz mit etwas überschüssigem kohlensauren Kali, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt; beim Erkalten krystallisiren perlglänzende breite Blätter, der Borsäure ähnlich, die jedoch selbst durch Umkrystallisiren mit Thierkohle nicht ganz farblos zu erhalten sind. — Verliert im Luftstrom bei 150° nicht an Gewicht. Löst sich sehr leicht in reinem, sehr wenig in Wasser, das Kali oder kohlensaures Kali hält; löst sich kaum in Weingeist, sehr wenig in verdünntem.

	Krystallisirt		Piria. Mittel.
20 C	120	45,97	45,84
8 H	8	3,06	3,22
K	39,2	14,98	14,83
N	14	5,36	5,53
2 S	32	12,26	12,24
6 O	64	18,37	18,34
$C^{20}NKH^{8}S^{2}O^{6}$	277,2	100,00	100,00

Thionaphtamsaures Natron. — Wird ganz wie das Kalisalz dargestellt. Krystallisirt in röthlichen, glimmerglänzenden Blättchen. Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sehr wenig in Wasser, das kohlensaures Natron hält.

Thionaphtamsaurer Baryt. — Röthliche Glimmerblättchen, die sich beim Erkalten der kochend gemischten concentrirten Lösungen von thionaphtamsaurem Kali und salzsaurem Baryt ausscheiden.

	Krystalle.		Piria.
20 C	120	37,75	37,32
11 H	11	3,46	3,78
Ba	68,5	21,59	21,45
N	14	4,41	
2 S	32	10,07	10,04
9 O	72	22,72	
$C^{20}NBaH^{8}S^{2}O^{6}+3Aq$	317,5	100,00	

Verliert bei 120° 8,53 Proc. Krystallwasser. (3 At. = 8,5 Proc.) PIRIA.

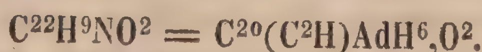
Kalksalz und *Magnesiasalz* sind den andern Salzen ähnlich, sehr löslich.

Thionaphtamsaures Bleioxyd. — Man setzt zu kochender *überschüssiger*, concentrirter Lösung von Kalisalz salpetersaures Bleioxyd (bei überschüssigem salpetersauren Bleioxyd entsteht Doppelsalz, wie es scheint gleiche Atome thionaphtamsaures und salpetersaures Bleioxyd haltend), und reinigt das beim Erkalten anschiefsende Salz durch Umkrystallisiren. — Röthliches leichtes Krystallpulver, löst sich sehr wenig in Wasser, fast gar nicht in Weingeist.

Thionaphtamsaures und *essigsaures Bleioxyd.* — Fast kochende concentrirte Lösungen von thionaphtamsaurem Kali und Bleizucker, letztere mit Essigsäure angesäuert, werden gemischt; beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz. — Röthliche, perlglänzende, um einen Mittelpunkt gruppirte Blättchen. Gibt mit Schwefelsäure Essigsäure und die gewöhnlichen Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure. Verliert, in trockner Luft erwärmt, kein Wasser. — Wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich.

	Krystallisirt.		PIRIA.
24 C	144	29,51	
11 H	11	2,25	
2 Pb	207,4	42,42	42,07
N	14	2,87	2,99
2 S	32	6,56	6,53
10 O	80	16,39	
$C^{20}NPbH^8S^2O^6+C^4H^3PbO^4$	488,4	100,00	

Formonaphtalid.



$$C^{22}H^9NO^2 = C^{20}(C^2H)AdH^6,O^2.$$

ZININ. *Petersb. Acad. Bull.* 16, 282; *Ann. Pharm.* 108, 228; *J. pr. Chem.* 74, 379; *Ch. pure.* 1, 148.

Bildung. Vergl. Oxalsaures Naphtalidin a und b. (VII, 96.)

Darstellung. Gut getrocknetes, einfach-oxalsaures Naphtalidin, $C^{20}NH^9,C^4H^2O^8$, wird in der Retorte vorsichtig und allmählich auf etwa 200° erhitzt, wo es schmilzt und unter Aufschäumen Wasser und Gasgemenge von 1 Maafs Kohlenoxyd und 2 Maafs Kohlensäure entwickelt. Nach völligem Schmelzen lässt man erkalten, wo das flüssige Product zu einer strahlig-krystallischen Masse erstarrt, gewöhnlich $^2/_3$ vom Salz betragend; letztere wird mit Weingeist behandelt, wo sich Formonaphtalid löst und Oxanaphtalid, $C^{44}H^{16}N^2O^4$, zurückbleibt.

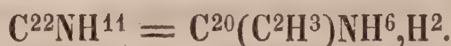
Eigenschaften. Krystallisirt aus siedendem Wasser beim Erkalten in langen seidenartigen Nadeln. Schmilzt bei 102° und destillirt fast ganz unzersetzt. Färbt sich, besonders im feuchten Zustande, an der Luft schwach rosenroth.

			Zinin.
22 C	132	77,19	77,14
9 H	9	5,26	5,34
N	14	17,55	
2 O	16		
$C^{20}(C^2H)AdH^6,O^2$	171	100,00	

Zersetzungen. 1. Wässriges, selbst verdünntes *Kali* zersetzt es beim Kochen leicht zu Naphtalidin und Ameisensäure. — 2. Wird leicht zersetzt durch *starke Säuren* beim Erhitzen.

Löst sich ziemlich leicht in siedendem *Wasser* und sehr leicht in *Weingeist.*

Formelepidin.



$$C^{22}NH^{11} = C^{20}(C^2H^3)NH^6,H^2.$$

Gr. Williams. *J. pr. Chem.* 66, 340.

Wird in Verbindung mit Hydriod in Krystallen wie das Hydriod-Formechinolin (VI, 609) erhalten.

Isomer mit Vinechinolin und Kryptidin.

Naphtalocyansäure.



$$C^{22}NH^7O^2 = C^{20}CyH^7,O^2.$$

V. Hall. *N. Phil. Mag. J.* 17, 304; *Chem. Gaz.* 1858, 477; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1858, 350.
A. W. Hofmann. *Compt. rend.* 47, 425; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 204.

Cyansaures Naphtyl.

Bildung und Darstellung. 1. Beim Erhitzen von Carbonaphtalid, (VII, 118) mit wasserfreier Phosphorsäure geht wenig cyansaures Naphtyl über, während der gröfsere Theil der Verbindung verkohlt wird. Hall. — 2. Menaphtoximid (VII, 123) auf 260° erhitzt, zersetzt sich unter Ausstofsen von weifsen Dämpfen, die einen höchst eigenthümlichen starken Geruch haben und wahrscheinlich die der Anilocyansäure entsprechende Naphtalocyansäure enthalten. Perkin (*Chem. Soc.* 9, 8).

Eigenschaften. Prächtige, sehr schmelzbare Krystalle. Gibt, mit chemischen Agentien behandelt, vollkommen analoge Reactionen wie Anilocyansäure. Hofmann.

Unlöslich in *Wasser*, sehr löslich in *Weingeist* und in *Aether*.

Naphtalo-Sulfocyansäure.



$$C^{22}H^7NS^2 = C^{20}CyH^7,S^2.$$

V. Hall. *N. Phil. Mag. J.* 17, 304; *Chem. Gaz.* 1858, 477; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1858, 350.
A. W. Hofmann. *Compt. rend.* 47, 425; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 204.

Schwefelcyannaphtyl.

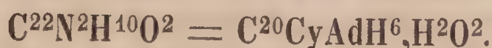
Bildung und Darstellung. Beim Destilliren von Sulfocarbonaphtalid, $C^{40}CyNH^{12},H^2S^2$, mit wasserfreier Phosphorsäure. $C^{42}H^{16}N^2S^2 = C^{20}NH^9 + C^{20}CyH^7,S^2$. Das aus rohem Naphtalidin durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Sulfocarbonaphtalid ist rein genug für diesen Zweck. HALL.

Eigenschaften. Prächtige, leicht schmelzbare Krystalle. Riecht eigenthümlich. HALL.

Zersetzungen. 1. Gibt, mit *Naphtalidin* in weingeistiger Lösung gekocht, wieder Sulfocarbonaphtalid, das leicht von der Naphtalo-Sulfocyansäure zu trennen ist wegen seiner Unlöslichkeit in Weingeist. — 2. Gibt mit *Anilin* Sulfocyan-Phenyl-Naphtalidin, $C^{20}(C^{12}H^5)CyAdH^5,H^2S^2$. HALL. HOFMANN.

Unlöslich in *Wasser*, leicht löslich in *Weingeist* und *Aether*.

Naphtalidinharnstoff.



$$C^{22}N^2H^{10}O^2 = C^{20}CyAdH^6,H^2O^2.$$

H. SCHIFF. *Dissertation*, Göttingen 1857; *J. pr. Chem.* 70, 264; *Ann. Pharm.* 101, 299; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 112; *Chem. Gaz.* 1857, 211; *Chem. Centr.* 1857, 166 u. 362; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1857, 389.

Naphtylharnstoff, Naphtylcarbamid. SCHIFF.

Bildung. Aus Naphtalidin und Cyansäure (vergl. VII, 93, 9), nicht aus schwefelsaurem Naphtalidin und cyansaurem Kali.

Darstellung. Die Lösung von Naphtalidin in wasserfreiem Aether wird mit Cyansäuregas (durch Erhitzen von Cyanursäure dargestellt) gesättigt und freiwillig verdunstet, wo glänzende Blättchen der Verbindung krystallisiren. Dabei fand einmal Zersetzung unter Bildung einer purpurrothen Materie statt; wahrscheinlich durch Anwendung von wasserhaltigem Aether. (Vergl. VII, 93, 9.)

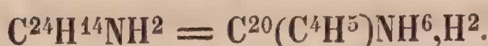
Eigenschaften. Glänzende Blättchen; oder aus weingeistiger Lösung beim Verdampfen in der Wärme erhalten, platte, glänzende, biegsame Nadeln. Behält selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren. gelbliche Färbung.

			SCHIFF.
22 C	132	70,96	70,75
10 H	10	5,38	5,45
2 N	28	15,05	14,35
2 O	16	8,61	9,45
$C^{20}CyAdH^6,H^2O^2$	186	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird durch *Säuren* zersetzt. — 2. Die Lösung gibt mit *Salpetersäure* unter Gasentwicklung blutrothe Flüssigkeit.

Verbindungen. 1. Ist kaum in *Wasser*, nicht in *Alkalien* löslich. — 2. Löst sich wenig in *Aether*, aber leicht in *Weingeist*. — 3. Gibt in concentrirter weingeistiger Lösung, mit *Oxalsäurelösung* versetzt, eine krystallische Verbindung.

Vinenaphtalidin.



$$C^{24}H^{14}NH^2 = C^{20}(C^4H^5)NH^6,H^2.$$

SCHIFF. Ankündigung von LIMPRICHT: *Ann. Pharm.* 99, 117. — *J. pr. Chem.* 70, 264; *Ann. Pharm.* 101, 299; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 112; *Chem. Gaz.* 1857, 211; *Chem. Centr.* 1857, 166 u. 362; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1857, 389.

Aethylnaphtylamin, SCHIFF.

Nur in Verbindung mit Hydrobrom und Hydriod bekannt.

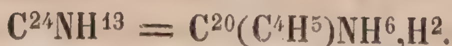
Bildung. Bei längerem Behandeln von Naphtalidin mit überschüssigem Bromvinafer bei 40 bis 50° entsteht Hydrobrom-Vinenaphtalidin, aus dem durch Kali das Vinenaphtalidin unter Zersetzung abgeschieden wird.

Hydrobrom-Vinenaphtalidin. — 1. Gereinigtes Naphtalidin wird mit überschüssigem Bromvinafer in einem Kölbchen, das an einem aufsteigenden Kühlrohr zur Verdichtung und zum Zurückfliefsen der Dämpfe befestigt ist, einige Stunden auf den Siedpunct des Bromvinafers erhitzt, von der entstandenen rothbraunen Masse der überschüssige Bromvinafer abdestillirt und der Rückstand mit siedendem Wasser ausgezogen, wo beim Erkalten der Auszüge die Verbindung krystallisirt; durch Umkrystallisiren zu reinigen. $C^{20}NH^9 + C^4H^5Br = C^{20}(C^4H^5)NH^8,HBr$. — 2. Naphtalidin mit Bromvinafer in einer Glasröhre eingeschlossen, gibt bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen wenige Krystalle; nach etwa 14 Tagen füllen diese fast das ganze Rohr. — Blassrosenrothe, concentrisch gruppirte kleine Nadeln; färbt sich an der Luft weniger leicht als Naphtalidin. — Gibt mit Kalilauge einen weifsen, käsigen, nach einiger Zeit zu Nadeln gestehenden Niederschlag von Naphtalidin unter Bildung von Weingeist. $C^{20}(C^4H^5)NH^8,HBr + KO,HO = C^{20}NH^9 + C^4H^6O^2 + KBr$. — Sehr wenig löslich in kaltem *Wasser*, ziemlich leicht in heifsem Wasser, *Weingeist* und *Aether*.

			SCHIFF.
24 C	144	57,14	
14 H	14	5,56	
N	14	5,56	
Br	80	31,74	31,55
$C^{20}(C^4H^5)NH^8,HBr$	252	100,00	

Hydriod-Vinenaphtalidin. — Wird aus Naphtalidin und Iodvinafer erhalten. — Krystallisirt in glänzenden 4seitigen Säulen. Ist viel leichter zersetzbar als Hydrobrom-Vinenaphtalidin; letzterem in seinen Löslichkeitsverhältnissen ziemlich gleich.

Vinelepidin.



$$C^{24}NH^{13} = C^{20}(C^4H^5)NH^6,H^2.$$

GR. WILLIAMS *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, 3. Th. 377; *Chem. Gaz.* 1856, 261 u. 283. *J. pr. Chem.* 69, 355.

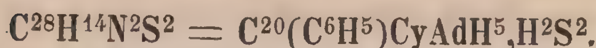
Aethyllepidin — Beim Hinzudenken von 1 At. H mehr, Aethyllepidinammonium. Nur in Verbindung mit Säuren bekannt.

Wird als *Hydriod-Vinelepidin*, wie das Hydriod-Forme- oder Vinechinolin (VI, 609) in braunen, nach dem Umkrystallisiren schön canariengelben Nadeln erhalten, die bei 100° vorübergehend blutroth werden und $C^{24}NH^{13},HI$ sind.

Chlorplatin-salzsaures Vinelepidin. — Wird wie das chlorplatin-salzsaure Formechinolin (VI, 609) erhalten. Anfangs weich, wird bald krystallisch. Mit Aetherweingeist zu waschen.

			GR. WILLIAMS.
24 C	144	38,14	38,00
N	14	3,71	
14 H	14	3,71	3,82
Pt	99	26,23	26,53
3 Cl	106,5	28,21	
$C^{24}NH^{13},HCl,PtCl^2$	377,5	100,00	

Senföl-Naphtalidin.



$$C^{28}H^{14}N^2S^2 = C^{20}(C^6H^5)CyAdH^5,H^2S^2.$$

ZININ. *Petersb. Acad. Bull.* 10, 346; Ausz. *Ann. Pharm.* 84, 346; *J. pr. Chem.* 57, 173; *Chem. Gaz.* 1852, 441; *Pharm. Centr.* 1852, 689; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1852, 627.

Allylnaphtylsulfocarbamid.

Bildung. Naphtalidin verbindet sich mit Senföl wie Ammoniak.

Darstellung. Setzt man 30 Th. Senföl zu 43 Th. Naphtalidin, in 344 Th. Weingeist von 90 Proc. gelöst, so scheidet sich allmählich der gröfste Theil der Verbindung (51 Th.) in strahlenförmigen, zu Halbkugeln vereinigten, bald eine Kruste bildenden Krystallen aus, und die Mutterlauge gibt beim Eindampfen auf die Hälfte noch 18 Th. davon.

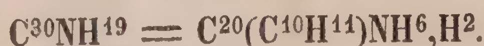
Eigenschaften. Schmilzt bei 130° zur klaren, farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur körnig krystallischen Masse gesteht. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen zum gröfsten Theil unzersetzt als ölige, farblose, oder schwach gelbliche Flüssigkeit, die erkältet erst nach längerem Stehen wieder körnig krystallisirt. Neutral.

			ZININ. Mittel.
28 C	168	69,42	69,66
14 H	14	5,79	5,95
2 N	28	11,57	
2 S	32	13,22	13,00
$C^{20}(C^6H^5)CyAdH^5,H^2S^2$	242	100,00	

Zersetzungen. 1. Löst sich in *Salpetersäure* von 1,36 spec. Gew. bei vorsichtigem Erhitzen ohne Färbung, wird aber bald unter heftiger Entwicklung von rothen Dämpfen und gelber Färbung der Lösung zersetzt; Wasser fällt dann ein gelbes Harz. Kocht man die saure Lösung weiter, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so fällt Wasser ein orangegelbes Pulver, das sich leicht in Weingeist und Salpe-

tersäure, schwer in kochendem Wasser löst, auf Platinblech erhitzt, zur bräunlichrothen Flüssigkeit schmilzt und dann mit Verpuffung verbrennt, wobei viel Kohle bleibt. — 2. Verliert beim Behandeln mit *Bleioxydhydrat* seinen Schwefelgehalt und bildet eine neue Substanz, die sich aus heifser, weingeistiger Lösung in weifsen, seidenglänzenden Körnern abscheidet. Wasser fällt aus der Mutterlauge noch mehr von den Körnern und wenig weiche, salbenartige Substanz, die in Weingeist viel leichter löslich ist als die körnige.

Mylelepidin.



$$C^{30}NH^{19} = C^{20}(C^{10}H^{11})NH^{6},H^{2}.$$

Gr. Williams. *J. pr. Chem.* 66, 340.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Lepidin mit Iodmylafer im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wird *Hydriod-Mylelepidin* erhalten, in kleinen Krystallen, 37,49 Proc. Iod haltend und wenig in Wasser löslich. (Rechnung 37,24 Proc. Iod.)

Sulfocyanphenyl-Naphtalidin.



$$C^{34}H^{14}N^{2}S^{2} = C^{20}(C^{12}H^{5})CyAdH^{5},H^{2}S^{2}.$$

A. W. Hofmann. *Compt. rend.* 47, 425; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 205.

Phenyl-Naphtylsulfocarbamid, Hofmann.

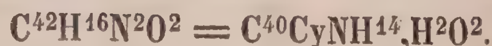
Bildung und Darstellung. 1. Naphtalidin und Sulfocyan-Phenyl mit einander gemengt, vereinigen sich fast sogleich zu einer festen Verbindung. $C^{12}CyH^{5}S^{2} + C^{20}NH^{9} = C^{20}(C^{12}H^{5})CyAdH^{5},H^{2}S^{2}$, Hofmann. — 2. Naphtalosulfocyansäure bildet mit Anilin dieselbe Verbindung, Hall (*N. Phil. Mag. J.* 17, 304).

Eigenschaften. Krystallisirt aus kochender Lösung in Flittern; sehr ähnlich dem Sulfocarbanilid, $C^{24}CyNH^{10},H^{2}S^{2}$.

Sehr schwer löslich in *Weingeist* und *Aether*.

Gepaarte Verbindungen, 2 At. $C^{20}NH^{7}$ *haltend.*

Carbonaphtalid.



$$C^{42}H^{16}N^{2}O^{2} = C^{40}CyNH^{14},H^{2}O^{2}.$$

Delbos. *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 68; *Compt. rend.* 24, 1091; *N. J. pharm.* 12, 237; *Ann. Pharm.* 64, 370; *J. pr. Chem.* 42, 244; *Pharm. Centr.* 1847, 637; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1847/8, 610.

Zinin. *Petersb. Acad. Bull.* 16, 282; *Ann. Pharm.* 108, 228; *J. pr. Chem.* 74, 379; *Ch. pure.* 1, 148.

Naphtalidamcarbamid, Delbos.

Bildung. 1. (Vgl. VII, 96, oxalsaures Naphtalidin a und b.) — 2. Beim Kochen von Sulfocarbonaphtalid mit weingeistigem Kali. $C^{42}H^{16}N^{2}S^{2} + 2HO = C^{42}H^{16}N^{2}O^{2} + 2HS$, Delbos. — 3. Durch längeres Erhitzen

von Oxanaphtalid, $C^{44}H^{16}N^{2}O^{4}$, über seinen Schmelzpunct, oder durch trockne Destillation desselben, unter Entwicklung von fast reinem Kohlenoxydgas, ZININ.

Darstellung. 1. Halb-oxalsaures Naphtalidin in der Retorte geschmolzen, entwickelt Krystallwasser und zersetzt sich fast gleichzeitig, wobei unter Aufbrausen Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen, und bei stärkerer Hitze Naphtalidin und Carbonaphtalid überdestilliren, welches letztere sich gröfstentheils im Retortenhalse verdichtet. Die destillirte, gelbliche Masse wird durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist von Naphtalidin befreit, wo das Carbonaphtalid rein zurückbleibt. Es wäre vortheilhafter, die Destillation gleich nach der Entwicklung von Kohlenoxydgas und Kohlensäure zu unterbrechen, denn bei der Destillation zersetzt sich viel Carbonaphtalid; aber dann würde durch unzersetztes oxalsaures Naphtalidin verunreinigtes Product erhalten werden. DELBOS. — 2. *Am besten:* Man erhitzt einfach-oxalsaures Naphtalidin bis zum völligen Schmelzen und reinigt (auch von zugleich gebildetem Formonaphtalid und nicht zersetztem Oxanaphtalid, ZININ) wie bei 1. DELBOS, ZININ.

Eigenschaften. Sehr weifse, leichte, etwas seidenartige Masse. Destillirt über 300° unter theilweiser Verkohlung. Röthet sich schnell an der Luft. DELBOS.

			DELBOS. Bei 100° getrocknet.
42 C	252	80,76	80,17
16 H	16	5,13	4,98
2 N	28	8,98	
2 O	16	5,13	
$C^{40}CyNH^{14},H^{2}O^{2}$	312	100,00	

Zersetzungen. 1. Bildet beim Destilliren mit wasserfreier *Phosphorsäure* neben andern Producten wenig Naphtalocyansäure (VII, 114). HALL (*N. Phil. Mag. J.* 17, 304). — 2. Verdünnte *Säuren* sind ohne Einwirkung. DELBOS. — 3. Löst sich in *weingeistigem Kali* ohne Zersetzung, durch Wasser fällbar. DELBOS.

Löst sich nicht in *Wasser.* — Löst sich sehr wenig in kochendem *Weingeist* (noch weniger als Oxanaphtalid, ZININ), woraus es sich beim Erkalten als weifses Pulver absetzt, aus mikroscopischen Nadeln bestehend.

Sulfocarbonaphtalid.



$$C^{42}H^{16}N^{2}S^{2} = C^{40}CyNH^{14},H^{2}S^{2}.$$

DELBOS. *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 68; *Compt. rend.* 24, 1091; *N. J. pharm.* 12, 237; *Ann. Pharm.* 64, 370; *J. pr. Chem.* 42, 244; *Pharm. Centr.* 1847, 637; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1847/8, 610.

Naphtalidamsulfocarbamid, DELBOS.

Bildung. 1. Aus Naphtalidin und Schwefelkohlenstoff (vergl. VII, 93, 12). — 2. Aus Naphtalin und Naphtalo-Sulfocyansäure (vergl. VII, 115, 1).

Darstellung. Man stellt Schwefelkohlenstoff mit Naphtalidin in absolutem Weingeist gelöst zusammen, wo sich nach 1 bis 2 Tagen Sulfocarbonaphtalid als weifse, krystallische Vegetation an den Wänden des Gefäfses absetzt; bei noch längerem Stehen wird nach 3 bis 4 Tagen das Gemisch schwarz unter Bildung von Sulfure de Naphtalidam. Bei Anwendung sehr verdünnter Lösung von Naphtalidin in absolutem Weingeist erhält man Sulfocarbonaphtalid in farblosen, glänzenden Nadeln. DELBOS.

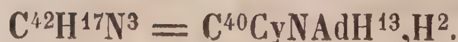
Eigenschaften. Schneeweifse Krystallmasse oder sehr glänzende kleine Säulen.

			DELBOS.
42 C	252	76,83	78,86
16 H	16	4,87	4,59
2 N	28	8,54	
2 S	32	9,76	9,69
$C^{40}CyNH^{14},H^2S^2$	328	100,00	

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich beim Kochen mit weingeistigem *Kali* in Carbonaphtalid (vgl. VII, 118). DELBOS. — 2. Zersetzt sich bei *trockner Destillation* unter Freiwerden von Naphtalidin und Verkohlung. DELBOS. — 3. Gibt, mit *wasserfreier Phosphorsäure* destillirt, Naphtalo-Sulfocyansäure (VII, 114), HALL. — 4. Wird nicht verändert durch verdünnte *Säuren*. DELBOS.

Unlöslich in *Wasser*, *Weingeist* und *Schwefelkohlenstoff*. DELBOS.

Menaphtalidin.



$$C^{42}H^{17}N^3 = C^{40}CyNAdH^{13},H^2.$$

W. H. PERKIN. *Quart. J. chem. Soc.* 9, 8; *Chem. Gaz.* 1856, 519; *N. Phil. Mag. J.* 12, 226; *Instit.* 1856, 300 u. 406; *Ann. Pharm.* 98, 236; *J. pr. Chem.* 68, 152 u. 441; *Chem. Centr.* 1856, 394; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1856, 538.

Menaphtylamin, PERKIN.

Bildung. Aus Naphtalidin und Chlorcyan (vgl. VII, 93). PERKIN.

Darstellung. Nach dem Verfahren von A. W. HOFMANN zur Darstellung von Melanilin (vergl. V, 764). Naphtalidin wird in eine Reihe von Glasröhren gefüllt, durch gelindes Erwärmen im Schmelzen erhalten und mittels eines Aspirators Chlorcyangas hindurch gesogen, wo beim Zusammentreffen Erwärmung eintritt, die Flüssigkeit sich verdickt, so dass dem Gase der Durchgang erschwert wird und zur Beendigung der Einwirkung sorgfältig erwärmt werden muss, um die Masse beständig flüssig zu erhalten. Die nach dem Erkalten schwarze, harzige Masse, gröfstentheils aus salzsaurem Menaphtalidin bestehend, wird mit einer reichlichen Menge Wasser ausgekocht, und aus der filtrirten Lösung mit Kali oder Ammoniak das Menaphtalidin als weifser Niederschlag gefällt. Dieses wird durch Waschen mit Wasser von Chlorkalium und Chlorammonium befreit und durch 1- bis 2maliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Eigenschaften. Kleine weifse Nadeln. Geruchlos, von bitterm Geschmack. Färbt sich an der Luft. Bläut rothes Lackmuspapier.

			Perkin. Mittel.
42 C	252	81,0	80,89
17 H	17	5,4	5,54
3 N	42	16,6	
$C^{40}CyNAdH^{13},H^2$	311	100,0	

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* schmilzt es bei ungefähr 200° zum durchsichtigen, wenig gelblichen Oel, und zersetzt sich bei 260°, wo reines Naphtalidin überdestillirt und braune Masse in der Retorte bleibt; dieser braune Rückstand hat wahrscheinlich analoge Zusammensetzung, wie der unter ähnlichen Umständen aus Melanilin entstehende. Perkin. — 2. *Chlor, Brom* und *Iod* scheinen neutrale Verbindungen zu bilden. — 3. Menaphtalidin mit *rauchendem Vitriolöl* in Berührung wird breiartig, durch Bildung des schwefelsauren Salzes; die Mischung wird beim Erwärmen wieder flüssig, verdünnt man dann mit Wasser und behandelt mit kohlensaurem Bleioxyd, so entsteht lösliches Bleioxydsalz einer neuen Säure, das sich aber bei jedesmaligem Abdampfen seiner Lösung zum Theil zersetzt. Hydrothion fällt aus der Lösung des Bleioxydsalzes Schwefelblei und gibt farblose Lösung; diese verdampft, gibt als Zersetzungsproducte der Säure einen löslichen alkalischen und einen unlöslichen neutralen Körper. — 4. *Rauchende Salpetersäure* wirkt sehr heftig auf Menaphtalidin ein und erzeugt eine Reihe von Substitutionsproducten. — 5. *Chromsäure* wirkt nur langsam darauf ein. — 6. *Cyangas*, in weingeistige oder ätherische Lösung von Menaphtalidin geleitet, färbt diese gelb, dann roth, gibt aber selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag. Menaphtalidin in Aether suspendirt löst sich beim Einleiten von Cyangas völlig und scheidet nach einiger Zeit krystallisches dunkelgelbes, Bicyanmenaphtalidin ab. $C^{42}H^{17}N^3 + 2C^2N = C^{40}Cy^3Ad^2H^{11},H^2$. Perkin. —

Verbindungen. Beinahe unlöslich in *Wasser*. Vereinigt sich mit den Säuren zu *Menaphtalidinsalzen*; von diesen sind viele amorph oder nur sehr wenig krystallisch, alle sind nur schwer in Wasser löslich und lassen Lackmuspapier unverändert. Die Salze werden aus ihren Lösungen durch Säuren und durch Salzlösungen gefällt; Kali und Ammoniak scheiden die Basis als rein weifses Pulver daraus ab.

Phosphorsaures Menaphtalidin. — Weifs, krystallisch, sehr löslich in Weingeist und Aether.

Schwefelsaures Menaphtalidin. — Am besten durch Neutralisation der Basis mit Schwefelsäure zu erhalten. — Weifs, völlig amorph, nur mäfsig löslich in Weingeist und in Aether, beim Verdampfen der Lösung als weifses Pulver wieder herausfallend.

Hydriod- und *Hydrobrom-Menaphtalidin* sind krystallisch und sehr löslich in Weingeist und Aether.

Salzsaures Menaphtalidin. — Weifse, amorphe Verbindung, die sich an der Luft schwach röthet. Mäfsig löslich in Wasser, sehr

löslich in Weingeist und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, indem salzsaures Naphtalidin sublimirt und in der Retorte ein schwarzer Rückstand bleibt.

			PERKIN.
$C^{42}H^{17}N^3$	311,0	89,6	
HCl	36,5	10,4	10,44
$C^{42}H^{17}N^3,HCl$	347,5	100,0	

Salpetersaures Menaphtalidin. — Das schönste von allen Salzen des Menaphtalidins, durch Auflösen der reinen Basis in sehr verdünnter kochender Salpetersäure darzustellen; scheidet sich aus dieser Lösung in kleinen, weifsen Säulen ab. Beinahe unlöslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Weingeist und Aether.

Chlorplatin-salzsaures Menaphtalidin. — Am besten zu erhalten durch Mischen einer weingeistigen Lösung von Chlorplatin mit warmer weingeistiger Lösung von salzsaurem Menaphtalidin; es scheiden sich kleine, gelbe, glänzende Schuppen aus. Wendet man wässrige Lösungen an, so schlägt es sich sogleich als amorphes Pulver nieder, das fast weifs ist und bald eine grüne Farbe annimmt. PERKIN fand 19,07 Proc. Platin, die Formel $C^{42}H^{17}N^3,HCl + PtCl^2$ verlangt 19,08 Proc.

Dreifachchlorgold fällt die Lösung von Menaphtalidin blau.

Menaphtalidin löst sich in *Weingeist* und in *Aether*.

Bicyanmenaphtalidin.



$$C^{46}H^{17}N^5 = C^{40}Cy^3Ad^2H^{11},H^2.$$

W. H. PERKIN. *Quart. J. Chem. Soc.* 9, 8; *Ann. Pharm.* 98, 236; *J. pr. Chem.* 68, 152 u. 441; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1856, 538.

Dicymenaphtylamin, PERKIN.

Bildung. Aus Menaphtalidin und Cyangas. (Vergl. VII, 121, 2.)

Darstellung. Man leitet Cyangas durch Aether, worin eine Quantität Menaphtalidin suspendirt ist; es löst sich Alles, und nach einiger Zeit scheidet sich Bicyanmenaphtalidin krystallisch von dunkelgelber Farbe ab; durch Waschen mit Aether zu reinigen.

Eigenschaften. Schwach gelb; krystallisirt nur schwer.

			PERKIN. Bei 100°
46 C	276	76,00	76,00
17 H	17	4,69	4,71
5 N	70	19,31	
$C^{40}Cy^3Ad^2H^{11},H^2$	363	100,00	

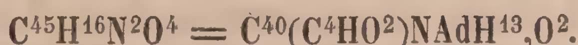
Unlöslich in *Wasser*.

Bicyanmenaphtalidin ist eine, obwohl nur sehr unbeständige Basis; löst sich leicht in verdünnten Säuren und kann durch Ammoniak wieder gefällt werden, wenn man dasselbe gleich nach der

Auflösung zusetzt; sie kann aber, analog dem Cyananilin und Bicyanmelanilin nicht länger ohne völlige Zersetzung in saurer Lösung bleiben. Lässt man die Lösung von Bicyanmenaphtalidin in Säuren nur einige Augenblicke stehen, so trübt sie sich und scheidet gelbes Menaphtoximid ab. $C^{46}H^{17}N^{5} + 4HO + 2HCl = C^{40}(C^{4}HO^{2})CyNAdH^{12},O^{2} + 2NH^{4}Cl$. PERKIN.

Bicyanmenaphtalidin ist mäfsig löslich in *Weingeist* und in *Aether*.

Oxanaphtalid.



$$C^{45}H^{16}N^{2}O^{4} = C^{40}(C^{4}HO^{2})NAdH^{13},O^{2}.$$

ZININ. *Petersb. Acad. Bull.* 16, 282; *Ann. Pharm.* 108, 228; *J. pr. Chem.* 74, 379; *Chim. pure.* 1, 148.

Bildung. Beim Erhitzen von oxalsaurem Naphtalidin (vergl. VII, 96 a u. b).

Darstellung. Man entzieht dem Rückstand vom Schmelzen des einfach-oxalsauren Naphtalidins, der Formonaphtalid (vergl. VII, 113) und Oxanaphtalid hält, durch Behandeln mit Weingeist das erstere, wo Oxanaphtalid zurückbleibt.

Eigenschaften. Kleine Schüppchen. Schmilzt bei 200° ungefähr. ZININ fand 77,78 Proc. Kohle und 4,87 Proc. Wasserstoff; berechnet 77,64 Proc. Kohle und 4,70 Proc. Wasserstoff.

Zersetzungen. 1. Bei längerem *Erhitzen* über seinen Schmelzpunkt oder bei *trockener Destillation* zersetzt es sich gröfstentheils unter Entwicklung von fast reinem Kohlenoxydgas und Bildung von Carbonaphtalid, $C^{40}CyNH^{12},H^{2}O^{2}$. — 2. Verdünnte wässrige *Kalilösung* oder selbst ziemlich concentrirte *Säuren* (Salpetersäure ausgenommen) wirken nur sehr wenig ein; beim Kochen mit weingeistiger oder beim Erhitzen mit concentrirter wäfsriger Kalilösung (1 Th. Kali auf 3 bis 4 Th. Wasser) wird es zu Naphtalidin und Oxalsäure zersetzt.

Nicht in *Wasser*, schwer in kochendem *Weingeist* löslich.

Menaphtoximid.



$$C^{46}H^{15}N^{3}O^{4} = C^{40}(C^{4}HO^{2})CyNAdH^{12},O^{2}\ (?).$$

W. H. PERKIN. *Quart. J. Chem. Soc.* 9, 8; *Ann. Pharm.* 98, 236; *J. pr. Chem.* 68, 152 u. 441; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1856, 538.

Bildung. (Vergl. VII, 123.)

Darstellung. Die warme, weingeistige Lösung von Bicyanmenaphtalidin wird mit Salzsäure versetzt hingestellt, wo sich Menaphtoximid in kleinen gelben Schuppen abscheidet.

Eigenschaften. Kleine gelbe Schuppen.

			Perkin. Bei 100° getrocknet.
46 C	276	75,66	75,6
15 H	15	4,10	4,2
3 N	42	11,50	
4 O	32	8,74	
$C^{46}H^{15}N^3O^4$	365	100,00	

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* auf 245°, und wird bei 260° zersetzt unter Ausstofsen von weifsen Dämpfen von höchst eigenthümlichem, starkem Geruche; die hier entstehende Substanz ist wahrscheinlich die der Anilocyansäure analoge Naphtalocyansäure (VII, 114). — 2. Bildet mit wässrigem *Kali* Menaphtalidin und Oxalsäure; lässt sich daher als einfach-oxalsaures Menaphtalidin minus 4 At. Wasser betrachten, Perkin. — 3. Wird durch *Säuren*, analog dem Melanoximid, in Oxalsäure und Menaphtalidin verwandelt; dabei wird gleichzeitig ein weifser neutraler Körper gebildet.

Unlöslich in *Wasser*; sehr wenig löslich in *Weingeist* und *Aether* (kann aus letzterm, obgleich nur schwer krystallisirt erhalten werden).

Trinaphtylphosphamid.



$$C^{60}H^{24}N^3PO^2 = C^{60}N^3(PO^2)H^{18},H^6 ?$$

H. Schiff. *Ann. Pharm* 101, 299; *J. pr. Chem.* 70, 264; *Chem. Gaz.* 1857, 211; *Chem. Centr.* 1857, 166; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1857, 389.

Bildung und Darstellung. Naphtalidin mit Chlorphosphorsäure im Wasserbade erwärmt, gibt unkrystallisches röthliches Product, während die überschüssige Flüssigkeit salzsaures Naphtalidin enthält.

Ist Trinaphtylphosphamid, wie Schiff zeigte, da aus Chlorphosphorsäure und Ammoniak oder Anilin Triphosphamid, $N^3PO^2H^6$, oder Triphenylphosphamid $C^{36}H^{18}N^3PO^2$, entsteht. Schiff.

Die getrocknete Verbindung wird leicht zersetzt durch heifses *Wasser* oder durch Kochen mit *Alkalien* oder *Säuren*; beim Schmelzen mit *Kali* entwickelt sie Naphtalidin und bildet phosphorsaures Kali.

Stammkern $C^{20}H^{10}$, *Sauerstoffkern* $C^{20}H^6O^4$.

Alizarin.



$$C^{20}H^6O^6 = C^{20}H^6O^4,O^2.$$

Colin u. Robiquet. *Ann. Chim. Phys.* 34, 225; *J. Pharm.* 12, 407; *Berz. Jahresber.* 7, 265; *N. Tr.* 14, 1, 174.

Kuhlmann. *J. Pharm.* 14, 354; *Berz. Jahresber.* 8, 275.

Zenneck. *Pogg.* 13, 261.

Gaultier de Claubry u. Persoz. *Ann. Chim. Phys.* 48, 69; *N. Tr.* 25, 2, 186.

F. F. Runge. *Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses in Preufsen.* 1835, Heft 2; *J. pr. Chem.* 5, 374; Ausz. *Ann. Chim. Phys.* 63, 282.

Robiquet. *J. Pharm.* 21, 387; *J. pr. Chem.* 6, 130. — Gegen Runge: *Ann. Chim. Phys.* 63, 297. — Gegen Decaisne: *Ann. Chim. Phys.* 73, 274.

DECAISNE. *J. Pharm.* 24, 424; *J pr. Chem.* 15, 393.
J. SCHIEL. *Ann. Pharm.* 60, 79.
J. HIGGIN. *Phil. Mag. J.* 33, 282; *J. pr. Chem.* 46, 1.
SCHUNCK. An den beim Rubian angegebenen Orten.
DEBUS. *Ann. Pharm.* 66, 351; *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 498.
J. WOLFF u. STRECKER. *Ann. Pharm.* 75, 20; *Pharm. Centr.* 1850, 593; *Chem. Soc.* 3, 243.
ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 6, 433; *J. pr. Chem.* 55, 388; *Ann. Pharm.* 80, 321. — *Wien. Acad. Ber.* 7, 804; *Ann. Pharm.* 82, 205; *J. pr. Chem.* 66, 85.

Extractives oder harziges Krapproth. — Erythrodanum. — Alizarine, COLIN u. ROBIQUET. *Matière colorante rouge*, GAULTIER u. PERSOZ. *Krapproth*, RUNGE, SCHIEL. *Lizarinsäure*, DEBUS. — Neben Purpurin (VI, 677) der rothe Farbstoff der Wurzel von *Rubia tinctorum* und *peregrina*. — Von COLIN u. ROBIQUET 1826 entdeckt, nachdem BUCHHOLZ (*Taschenb.* 1811, 60) und KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* 24, 225; *N. Tr.* 8, 2, 111) ohne Erfolg den rothen Farbstoff des Krapps zu isoliren versucht hatten.

Vorkommen. In der Krappwurzel. — Nach COLIN u. ROBIQUET u. A. fertig gebildet, entsteht nach DECAISNE's mikroscopischen Untersuchungen aus einer in der ganzen Wurzel ungleichmäfsig verbreiteten gelben Substanz. Die Alizarin bildende Substanz ist nach SCHUNCK = Rubian, nach HIGGIN = Xanthin, nach ROCHLEDER = Ruberythrinsäure, welche beide letztern Körper SCHUNCK für Gemenge oder Zersetzungsproducte des Rubians hält. Vergl. unten beim Rubian. Ein Theil des Alizarins, welches Krapp liefern kann, findet sich in der getrockneten Wurzel fertig gebildet, und dieses kann derselben durch Weingeist entzogen werden.

Bildung. 1. SCHUNCK's Rubian liefert beim Erhitzen ein Sublimat von Alizarin; es zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, oder in Berührung mit Erytrozym in Alizarin und andere Producte. (Vergl. beim Rubian.) — 2. SCHUNCK's Rubiansäure unter denselben Umständen wie das Rubian zerlegt, liefert Alizarin und Zucker. (Vergl. bei Rubiansäure.) — 3. Dieselben Zersetzungsproducte liefert ROCHLEDER's Ruberythrinsäure beim Kochen mit Säuren oder Alkalien. (Vergl. bei dieser.)

4. *Im Krapp. Erscheinungen, unter denen die Bildung des Alizarins im Krapp vor sich geht.* Mit kaltem oder lauwarmem Wasser bereiteter Krappauszug wird nach einiger Zeit dick und gallertartig, verliert seinen bittern Geschmack und seine gelbe Farbe. HIGGIN. SCHUNCK. Dabei zersetzt das Erythrozym (vergl. unten) das Rubian des Krappauszuges in derselben Weise, wie reines Rubian zersetzt wird. (Vergl. dieses.) SCHUNCK. Dabei verschwindet das Xanthin und der gröfste Theil des Rubiacins unter Bildung von Alizarin. HIGGIN. Kalt bereiteter frischer Krappauszug ist rothbraun, schmeckt zuerst süfs, dann unangenehm bitter, färbt weifses Baumwollenzeug rein gelb wie Xanthin. Er wird nach 1 bis 2 Stunden gallertartig und setzt bei gehöriger Concentration orangefarbene Flocken von Alizarin und Rubiacin ab, von denen Schwefelsäure noch mehr fällt und nach deren Abfiltriren rein süfse, durchaus nicht mehr bittere, Baumwollenzeug blass roth färbende Flüssigkeit bleibt, die (nach der beim Xanthin anzugebenden Methode geprüft) kein Xanthin mehr hält. HIGGIN.

Fällt man aus frischem Krappauszug durch essigsauren Kalk das Alizarin und theilt das Filtrat in drei Theile, von denen man a sogleich untersucht, b mit Wasser verdünnt 4 Stunden hinstellt, c 3 Stunden hinstellt, so fällt Salzsäure aus a reines Rubiacin und Xanthin bleibt im Filtrat. b ist dagegen nicht mehr bitter, gibt mit Salzsäure Fällung von Rubiacin, aber

das Xanthin ist verschwunden. c ist heller geworden, hat Flocken Alizarin abgeschieden und hält Rubiacin gelöst. — Also geht das Xanthin in Rubiacin und dieses in Alizarin über. Diese Umwandlung erfolgt auch im Vacuum, also nicht unter dem Einfluss des Sauerstoffs (was DECAISNE annahm), sondern durch eine stickstoffhaltige Materie des Krapps (vergl. unten Erythrozym), von dem guter Krapp genug enthält, um noch 20 Proc. seines Gewichts an hinzugefügtem Xanthin zu zersetzen. Sie erfolgt am raschesten bei 50 bis 55°, wo in einer halben Stunde aus mit Wasser übergossenem Krapp alles Xanthin in Rubiacin, in 4½ Stunden fast alles Rubiacin in Alizarin verwandelt ist. Bei längerem Stehen befestigt sich das Alizarin auf der Krappfaser und kann dann erst nach der Behandlung mit Säuren durch Wasser ausgezogen werden. — Die Umwandlung wird verhindert durch Kochen des Krapps. Krappabsud behält nach längerem Stehen den bitteren Geschmack und die tiefgelbe Farbe. Kalt bereitetes Infusum setzt beim Kochen Flocken von stickstoffhaltiger Materie ab und verändert sich nach dem Abfiltriren nicht mehr. Durch Säuren wird aus dem kalten Infusum dieselbe Materie mit Rubiacin, Alizarin und Pectin gefällt und ein unveränderliches, xanthinhaltiges Filtrat erhalten. Durch Weingeist werden aus dem kalten Infusum Pectin und die stickstoffhaltige Materie als Gallerte gefällt, das Filtrat verändert sich nicht mehr, erwärmt man aber die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, bis der Weingeist fort ist, so erfolgt in der wieder klar gewordenen Lösung die gewöhnliche Veränderung. HIGGIN.

Darstellung. A. *Aus Krapp.* 1. Man verfährt nach VI, 678, und zerlegt die erhaltene Alizarin-Thonerde durch kochende verdünnte Salzsäure. Das abgeschiedene Alizarin wird in kochendem Weingeist gelöst, bei dessen langsamen Verdunsten es krystallisirt und durch Umkrystallisiren rein erhalten wird. DEBUS. — Ebenso zerlegt SCHUNCK die nach Darstellung 1. des Rubians (vergl. unten) gewonnene Alizarin-Thonerde, wo sich jedoch häufig beim Stehen und Erkälten der weingeistigen Alizarinlösung braunes Harzpulver zwischen die Krystalle absetzt, durch Abschlämmen mit Weingeist zu entfernen. — Die nach VI, 677, 1 gewonnene Alizarin-Thonerde kochen WOLFF u. STRECKER so oft mit concentrirtem wässrigen kohlensauren Natron aus, als dieses sich noch stark färbt, wodurch Purpurin entfernt wird, entziehen derselben beigemengte Harze durch oft wiederholtes Auswaschen mit warmem Aether und zersetzen sie dann wie oben.

2. Man kocht nach VI, 678, 3 gewaschenen Krapp mit Alaunlösung, sammelt den bei 4tägigem Kochen der Auszüge sich absondernden braunrothen Niederschlag, der das Alizarin enthält, kocht ihn wiederholt mit verdünnter Salzsäure und löst den gewaschenen Rückstand in Weingeist. Die weingeistige Lösung setzt beim Einengen und Erkälten krystallisches Alizarin ab, vom beigemengten Purpurin durch Auflösen in wenig Weingeist und wiederholtes Auskochen mit Alaunlösung, so lange sich diese noch färbt, zu befreien, wodurch das Alizarin gefällt wird, das Purpurin in Lösung geht. Durch Auswaschen, Auflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten der Lösung wird das Alizarin krystallisirt erhalten. RUNGE. Aehnlich verfährt SCHIEL, der den Niederschlag, welcher sich beim Erkalten der mit Alaun bereiteten Krappauszüge absetzt, mit weingeistiger Alaunlösung kocht, wo sich beim Erkalten zwei Schichten der Farbstoffe bilden. Er entfernt die obere hellrothe, flockige, übergiefst die untere dunkelbraune wieder mit weingeistigem Alaun, kocht und so fort, bis die oberen Flocken mit Kali rein violette Lösung geben, worauf Er durch Auskochen des Ungelösten mit Salzsäure, Umkrystallisiren aus Weingeist und endlich aus Aether das Alizarin gewinnt.

3. Rochleder verfährt nach VI, 679, oder Er fällt aus dem wässrigen Krappabsud durch Barytwasser Alizarin und Purpurin, filtrirt den violetten Niederschlag ab und zersetzt ihn mit mäfsig starker Salzsäure, wo salzsaurer Baryt in Lösung geht, Alizarin und wenig Purpurin zurückbleiben, durch Umkrystallisiren zu trennen.

4. Man behandelt käufliches Garancin in der Wärme 2- bis 3mal mit $^1/_2$ Theil Ammoniakalaun in Wasser gelöst, verdunstet die Flüssigkeit unter Umrühren, trocknet und zerreibt den Rückstand und behandelt ihn mit kochendem Schwefelkohlenstoff (oder mit absolutem Weingeist), filtrirt vom ungelösten Alaun ab, und läfst die glänzend goldgelbe Lösung erkalten, wo Alizarin in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. L. Vilmorin. (*J. Chim. med.* 1859, 255; *Dingler pol. Journ.* 152, 159; *Chem. Centr.* 1859, 380.)

5. Wird das mittelst Holzgeist aus Krapp dargestellte Extract mit 10 Th. Wasser zerrieben in verschlossenen Gefäfsen 15 Minuten auf 250° erhitzt, so ist nach dem Erkalten das Wasser mit Alizarinkrystallen erfüllt und lässt sich leicht mit diesen von dem am Boden zusammengeschmolzenen Extract trennen, welchem so durch viermaliges Behandeln mit Wasser alles Alizarin entzogen werden kann. Plessy u. Schützenberger (*Compt. rend.* 43, 167; *J. pr. Chem.* 70, 314).

Aeltere Vorschriften. Man weicht Elsasser Krapp mit 3—4 Theilen kalten Wassers 10 Minuten ein und presst die Masse durch Leinen. Die braunrothe Flüssigkeit gerinnt zu einer zitternden Gallerte, welche man allmählich zwischen mehrfach zusammengelegten, dichten Leinen presst, mit Wasser befeuchtet und wieder auspresst. Der Rückstand kann entweder der Sublimation unterworfen werden, oder man erschöpft ihn mit Weingeist, verdunstet die Tinctur auf $^1/_5$, versetzt den Rückstand mit wenig Schwefelsäure und viel Wasser, wäscht den entstehenden starken braungelben Niederschlag mit viel Wasser durch Decanthiren aus, so lange dieses noch Schwefelsäure aufnimmt, trocknet ihn und gewinnt durch Sublimation oder durch Ausziehen mit Aether das Alizarin. Colin u. Robiquet. — Kuhlmann empfahl, den ganzen oder den mit kaltem Wasser ausgewaschenen Krapp mit kochendem Weingeist zu erschöpfen, die Tinctur abzudampfen, den fast dicklichen, aber noch Weingeist haltenden Rückstand mit Schwefelsäure und Wasser zu fällen und den Niederschlag mit Aether auszuziehen oder zu sublimiren (*J. Pharm.* 14, 363). — Zenneck wäscht Krapp mit kaltem Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure, erschöpft den getrockneten Rückstand mit Aether und sublimirt das nach dem Verdunsten des Aethers Bleibende. Dem sublimirten Alizarin hängt hartnäckig Oel an, das man durch Abspülen der Krystalle mit Aether und starkes Auspressen zwischen Fliefspapier fortschafft. Robiquet.

Gaultier u. Persoz bereiteten ihre Matière colorante rouge, die unreines Alizarin zu sein scheint, indem sie den nach VI, 677, 2 erhaltenen alkalischen Krappabsud mit Säure fällen, den Niederschlag waschen, in Weingeist lösen und durch Abdampfen dieses gewinnen.

Zum Vergleich verschiedener Krappsorten brauchbar. Man kocht 10 Kilogr. Krapp 30 Minuten mit 2 Kilogr. Alaun und 20 Kilogr. Wasser, schüttet auf Leinen, presst den Rückstand aus und kocht ihn noch 3mal ebenso. Die vereinigten Colaturen werden einige Zeit hingestellt, nach völligem Erkalten decanthirt, unter beständigem Umrühren mit 625 Gramm Vitriolöl (vorher mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt) versetzt, wo dicke röthliche Flocken niederfallen, die man nach dem Auswaschen an der Luft trocknet. So erhalten ist dem Alizarin noch Kalk, Xanthin und Purpurin beigemengt, von dem es durch Auflösen in wässrigem kohlensauren Kali und Fällen des Filtrats durch Schwefelsäure getrennt wird. Avignon-Krapp gibt 2—3 Proc. Alizarin. Meillet (*Rev. scient.* 1, 213).

B. *Aus Rubian.* 1. *Durch Kochen mit Säuren.* Man kocht wässriges Rubian (oder mit kochendem Wasser bereiteten Krappauszug)

mit viel verdünnter Schwefelsäure, so lange sich noch orangefarbene Flocken abscheiden, lässt erkalten, sammelt und wäscht die Flocken (von denen das Filtrat bei nochmaligem Kochen mit frischer Säure zuweilen noch mehr liefert), und unterwirft dieselben, welche Alizarin, Rubiretin, Verantin und Rubianin halten, folgender Behandlung:

a. *Falls nur Alizarin erhalten werden soll.* — Man löst in Weingeist, fällt mit Thonerdehydrat, filtrirt, behandelt den Niederschlag mit wässrigem kohlensauren Kali oder Natron, so lange dieses noch etwas aufnimmt, sammelt den Rückstand, zersetzt ihn mit Säure und krystallisirt das ausgeschiedene Alizarin aus Weingeist um. SCHUNCK.

b. *Falls auch Rubiretin, Verantin und Rubianin erhalten werden sollen.* — Man löst in kochendem Weingeist, filtrirt die röthlich-gelbe Lösung siedend heifs und kocht den Rückstand mit frischem Weingeist, so lange sich derselbe noch dunkelgelb färbt. Hierbei bleibt vorzüglich Rubianin als gelbe oder bräunlich-gelbe krystallische Masse zurück, welches indess durch oft wiederholtes Auskochen mit Weingeist auch gelöst werden kann und aus diesen, wie aus den ersten Auszügen beim Erkalten krystallisirt. Man lässt die Lösungen erkalten, trennt die ausgeschiedenen Krystalle von verantinhaltigem Rubianin (vergl. die weitere Behandlung dieses unten) von der Mutterlauge (welche indess noch etwas Rubianin enthält), fällt aus dieser durch Zusatz von essigsaurer Thonerde alles Alizarin mit etwas Verantin als dunkelrothes Pulver, sammelt und wäscht es mit Weingeist, bis dieser farblos abläuft. Die Mutterlauge dient zur Darstellung von Rubiretin, Rubianin und Verantin. Man zersetzt mit Salzsäure, wäscht die ausgeschiedenen Flocken von Alizarin und Verantin mit Wasser, löst sie in Weingeist, fällt aus der Lösung durch essigsaures Kupferoxyd alles Verantin als röthlichbraune Kupferverbindung und behält in dem dunkelpurpurfarbenen Filtrat Alizarin-Kupferoxyd gelöst, aus welchem man Alizarin durch Fällen mit Salzsäure, Auswaschen des Niederschlages, Lösen und Umkrystallisiren aus Weingeist darstellt. SCHUNCK.

Die Reindarstellung des zugleich erhaltenen Rubianins, Rubiretins und Verantins geschieht folgendermafsen:

a. *Rubianin.* — Bei Anwendung wässrigen Krappauszuges statt des Rubians wird Rubiacin an der Stelle des Rubianins erhalten. α. Man löst die oben erhaltenen Krystalle von verantinhaltigem Rubianin (VII, 128) in kochendem Weingeist, fällt durch essigsaures Bleioxyd das Verantin als Verantin-Bleioxyd, filtrirt und lässt erkalten, wo sich lange citronengelbe Nadeln von Rubianin ausscheiden. — β. Man verdunstet die nach Abscheidung des Thonerde-Alizarins bleibende Mutterlauge (VII, 128), welche noch Rubiretin, Rubianin und Verantin hält, zur Trockne, versetzt den Rückstand mit Salzsäure und wäscht ihn mit kaltem Wasser bis zur Entfernung aller Säure und Thonerde. Der Rückstand wird mit Wasser gekocht, wo braune Harztropfen niederfallen und bräunlich-gelbe Flocken im Wasser schwimmen, die mit der Flüssigkeit von den Harztropfen (Rubiretin mit Verantin) abgegossen werden, was man wiederholt, so lange sich noch Flocken bilden. Die Flocken bestehen aus Rubianin und Verantin, welches erstere sich beim oft wiederholten Auskochen mit Wasser löst und beim Erkalten in orangefarbenen Flocken abscheidet. Diese löst man in kochendem Weingeist und erhält beim Erkalten Rubianin krystallisirt, während in der Mutterlauge etwas Alizarin und Rubiretin bleiben. SCHUNCK.

b. *Rubiretin.* — Die oben (VII, 128) erhaltenen Harztropfen geben an kalten Weingeist Rubiretin ab, während Verantin ungelöst bleibt. SCHUNCK.

c. *Verantin.* — Wird bei dem vorstehenden Verfahren theils als Verantin-Bleioxyd, theils als Verantin-Kupferoxyd, theils endlich als unlöslicher Rückstand (VII, 128 a und b) erhalten. Erstere beiden zerlegt man mit verdünnter Schwefelsäure und zieht das Verantin mit kochendem Weingeist aus; letzteres löst man in wenig kochendem Weingeist und reinigt das sich beim Erkalten abscheidende dunkel-röthlichbraune oder gelblichbraune Pulver durch nochmaliges Auflösen in Weingeist. SCHUNCK.

Die behufs Darstellung von Rubian mit kochendem Wasser erschöpften Krappwurzeln enthalten noch etwas Alizarin, Rubiacin und Verantin. Man kocht sie mit Salzsäure, wäscht mit Wasser aus und kocht mit Kalilauge, wo dunkelrothe Lösung entsteht, die nach dem Coliren mit Säure übersättigt, dunkelbraunrothen Niederschlag gibt, dem durch kochendes Wasser Alizarin und Pectinsäure entzogen werden, während Rubiacin und Verantin zurückbleibt. Alizarin wird durch Umkrystallisiren von der Pectinsäure getrennt. Das Gemenge von Rubiacin und Verantin mit salpetersaurem Eisenoxyd gekocht, gibt durch Salzsäure fällbare Lösung von Rubiacinsäure, während Verantin zurückbleibt. SCHUNCK. Vergl. unten bei Rubiacinsäure.

2. *Durch Kochen mit Alkalien.* Man kocht Rubian mit überschüssiger Natronlauge, bis die anfangs blutrothe Farbe in Purpurroth übergegangen ist und bis sich bei stärkerer Concentration der Flüssigkeit dunkelpurpurrothes Alizarin-Natron ausscheidet, zersetzt die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, wodurch sie farblos wird unter Fällung orangefarbener Flocken, welche nach dem Auswaschen mit Wasser ein Gemenge von Alizarin, Verantin, Rubiretin und Rubiadin bilden. Man behandelt die Flocken mit kochendem Weingeist, welcher sie bis auf eine dunkelbraune (aus Zucker entstandene) Substanz löst, filtrirt und fällt das Filtrat mit essigsaurer Thonerde, wodurch Alizarin-Thonerde mit etwas Verantin gefällt wird, die man wie oben (VII, 128) angegeben weiter behandelt. SCHUNCK. Die weitere Behandlung der Rubiadin, Rubiretin und Verantin haltenden Mutterlauge vergl. bei Rubiadin.

3. *Durch Gährung — Einwirkung von Erythrozym — auf Rubian, oder durch Gährung von Krapp.* Hierdurch werden Alizarin, Rubiretin und Verantin in geringerer Menge und schwieriger rein erhalten, als nach 1 und 2. — Man fügt Erythrozym zu wässrigem Rubian und lässt die Flüssigkeit am mäfsig warmen Orte stehen, bis sie unter Abscheidung einer braunen Gallerte geschmacklos und farblos geworden ist. Sollte dieses nach 24 Stunden noch nicht der Fall sein, so ist mehr Erythrozym hinzuzufügen. Oder man lässt Krapp mit kaltem oder warmem Wasser angerührt an warmem Orte stehen, bis eine Gallerte entstanden ist. In beiden Fällen versetzt man die Masse mit etwas Wasser, sammelt die Gallerte auf einem Filter und wäscht sie mit wenig Wasser aus. Sie enthält Alizarin, Rubiretin, Verantin, Rubiafin, Rubiagin und Rubiadipin, wie folgt zu trennen:

Man kocht mit Weingeist aus, so lange sich dieser noch gelb färbt, und fügt zu dem Filtrat essigsaure Thonerde, wodurch Alizarin, Verantin und Rubiafin in Verbindung mit Thonerde, aber nur zum Theil gefällt werden. Man filtrirt (die weitere Behandlung des Niederschlages siehe unten), fügt zu dem dunkelbraunrothen Filtrat Schwefelsäure und viel Wasser, und fällt dadurch sämmtliche gelösten

Substanzen als gelbes Pulver, das man nach dem Auswaschen mit Wasser wieder in kochendem Weingeist löst und mit überschüssiger Bleizuckerlösung vermischt. Der kochend abfiltrirte dunkelpurpurrothe Bleiniederschlag enthält Alizarin, Rubiretin, Verantin und Rubiafin, das dunkelgelbe Filtrat Rubiagin und Rubiadipin. Man zerlegt den Bleiniederschlag mit kochender Salzsäure, wäscht die ausgeschiedenen gelben Flocken und übergiefst sie mit kaltem Weingeist, der *Rubiretin* auszieht, Alizarin, Rubiafin und Verantin zurücklässt. Man zersetzt andererseits den oben erwähnten, durch essigsaure Thonerde erzeugten Niederschlag durch kochende Salzsäure, wo sich orangefarbene Flocken ausscheiden, fügt diese zu dem vom kalten Weingeist ungelöst gebliebenen Gemenge von Alizarin, Rubiafin und Verantin, und unterwirft beide gemeinschaftlich der folgenden Behandlung: Man löst das Gemenge in kochendem Weingeist, fällt durch essigsaures Kupferoxyd purpurfarbenen Niederschlag (Rubiafin-, Verantin- und etwas Alizarin-Kupferoxyd), und behält nach dem Abfiltriren desselben Alizarin allein gelöst, das man mit Salzsäure und Wasser fällt und durch Krystallisiren reinigt. SCHUNCK.

Behandlung des Verantin- und Rubiafin-Kupferoxyds. — Der purpurfarbene Kupferniederschlag scheidet beim Zerlegen mit Salzsäure unlösliche rothe Flocken ab, welche man nach dem Waschen in siedendem Weingeist löst und mit Zinnoxydulhydrat behandelt, wodurch nur *Rubiafin* gelöst bleibt, welches aus dem Filtrat in glänzenden Nadeln und Platten krystallisirt, und Verantin mit wenig Alizarin als Zinnoxydullack gefällt werden. SCHUNCK. Vergl. beim Verantin.

HIGGIN erhält sein Alizarin (Rubiacin und Xanthin), welches erstere wohl als ein Gemenge von Alizarin und Purpurin zu betrachten ist (vergl. WOLFF u. STRECKER *Ann. Pharm.* 75, 3), in folgender Weise: Er zieht Krapp in einem Spitzbeutel mit heifsem Wasser aus, bis dieses nur noch schwach gefärbt abläuft, fällt den erkalteten Auszug mit verdünnter Schwefelsäure, sammelt die niederfallenden Flocken — Alizarin, Rubiacin und etwas Pectin haltend — und bewahrt das Filtrat, welches Xanthin, Spuren von Alizarin und Rubiacin und etwas Zucker hält, zur Darstellung des Xanthins. Die Flocken werden zuerst mit schwefelsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, mit gleichviel Kreidepulver gemengt und so lange mit Wasser ausgekocht, bis dieses nur noch hellroth gefärbt abläuft. In dieser wässrigen Lösung ist *Rubiacin*, welches durch Ansäuern des Filtrats mit Schwefelsäure, Sammeln und Waschen des grünlichgelben Niederschlages und Umkrystallisiren aus Weingeist gewonnen wird. Die rückständige Kreide enthält das *Alizarin* HIGGIN's, durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure, Abfiltriren und Auswaschen des Ungelösten und Umkrystallisiren aus Weingeist zu erhalten.

Darstellung des Xanthins von HIGGIN. — Das oben erhaltene Filtrat neutralisirt HIGGIN mit kohlensaurem Natron, scheidet durch halbstündiges Digeriren mit wenig Thonerdehydrat bei 55° das noch gelöste Rubiacin und Alizarin, aus dem Filtrat durch Barytwasser die Phosphorsäure und Schwefelsäure, filtrirt und fällt aus dem Filtrat durch Bleiessig das Xanthin als rothen Lack. Dieser mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Hydrothion zersetzt, scheidet mit dem Schwefelblei das Xanthin aus, welches man dem mit kaltem Wasser gewaschenen Gemenge durch kochendes Wasser entzieht und durch Verdunsten der Lösungen zum Syrup (Neutralisiren mit Baryt, falls es nöthig ist), dann zur völligen Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Weingeist und Verdunsten der weingeistigen Lösung gewinnt.

Der heifs ausgewaschene Krapp enthält noch das meiste Alizarin (vergl. VII, 130) mit nur wenig Rubiacin, daher man ihn zur Gewinnung des erste-

ren 3- bis 4mal mit schwacher Alaunlösung auskocht, wodurch das Rubiacin entfernt wird, dann den Rückstand eine Viertelstunde mit gesättigter Alaunlösung kocht und filtrirt. Dieses wird wiederholt, bis der Krapp erschöpft und aschgrau geworden ist. Sämmtliche Decocte werden auf 32° abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, wo sich das Alizarin abscheidet, was man durch starkes Umrühren befördert. Man sammelt und reinigt das Alizarin wie oben. Das Alizarin HIGGIN's unterscheidet sich von dem der andern Autoren dadurch, dass es sich in kochendem wässrigen Alaun mit purpurrother Farbe auflöst. Da diese Lösung beim Erkalten nicht viel abscheidet, so ist es vielleicht Purpurin (VI, 677) oder nach SCHUNCK mit Verantin verunreinigtes Alizarin (Vergl. unten bei Verantin). Es geht beim Kochen mit wässrigem schwefelsauren Ammoniak (oder schwefelsaurem Kali) und Ammoniak in purpurrothes Pulver über, ohne sich zu lösen (das Verhalten des reinen Alizarins ist nicht bekannt), und lässt sich dadurch vom Rubiacin HIGGIN's trennen.

Eigenschaften. Das gewässerte Alizarin (VII, 132) verliert bei 100 bis 120° sein Wasser, wird undurchsichtig, dunkler roth, dem natürlichen chromsauren Bleioxyd ähnlich und verwandelt sich in wasserfreies Alizarin, SCHUNCK, das bei stärkerem Erhitzen schmilzt, beim Erkalten zur rothbraunen krystallischen Masse erstarrt und (bei 215° SCHUNCK, 225° SCHIEL) in goldgelben glänzenden, langen Nadeln, die das Licht mit rother Farbe zurückwerfen, sublimirt, COLIN u. ROBIQUET. Sublimirtes Alizarin bildet vierseitige, biegsame, ZENNECK, glänzend orangefarbene, RUNGE, SCHIEL, rothgelbe, DEBUS, rothe durchsichtige Nadeln, ROBIQUET. Es ist heller gefärbt als vor dem Sublimiren, hellorange, durchsichtig und stark glänzend, SCHUNCK. Beim ersten Sublimiren bleibt nach COLIN u. ROBIQUET, RUNGE u. SCHUNCK, WOLFF u. STRECKER stets Kohle, nicht beim wiederholten nach COLIN u. ROBIQUET und RUNGE. Neutral, COLIN u. ROBIQUET, röthet Lackmus, ZENNECK. Schwerer als Wasser. Schmeckt bitter und sauer. ZENNECK.

Berechnung nach WOLFF u. STRECKER.			Berechnung nach SCHUNCK.			ROBIQUET.	SCHIEL. Mittel.
20 C	120	68,96	14 C	84	69,42	70,09	67,46
6 H	6	3,45	5 H	5	4,13	3,73	4,22
6 O	48	27,59	4 O	32	26,45	26,18	28,32
$C^{20}H^6O^6$	174	100,00	$C^{14}H^5O^4$	121	100,00	100,00	100,00

	DEBUS. Mittel.	WOLFF u. STRECKER.	SCHUNK. Früher, Mittel. Getrocknet.	SCHUNK. Früher, Mittel. Sublimirt.	SCHUNCK. Später. a.	SCHUNCK. Später. b.	SCHUNCK. Später. c. Mittel.	SCHUNCK. Später. d. Mittel.	ROCHLEDER. Bei 100°
C	68,97	68,4	69,13	69,61	69,37	69,07	69,59	69,38	67,93
H	3,79		4,01	3,73	4,07	4,70	4,15	4,16	3,77
O	27,24		26,86	26,66	26,56	26,23	26,26	26,46	28,30
	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a. aus Rubian durch Schwefelsäure, b. durch Natron, c. durch Erythrozym, d. aus Rubiansäure durch Schwefelsäure und Natron erhalten. SCHUNCK.

Frühere Formeln für Alizarin: $C^{37}H^{24}O^{10}$, ROBIQUET; $C^{28}H^9O^9$, SCHIEL; $C^{30}H^{10}O^9$, DEBUS; $C^{60}H^{19}O^{19} = 3C^{20}H^6O^6 + Aq$ für das von ihm untersuchte Alizarin, ROCHLEDER. Die von WOLFF u. STRECKER gegebene Formel $C^{20}H^6O^6$ ist ziemlich allgemein angenommen; aber sie stimmt nicht genau mit SCHUNCK's Analysen und erklärt nach ihm nicht den Zusammenhang des Alizarins mit Rubian und Rubiansäure, namentlich nicht die Bildung der von

SCHUNCK durch Zersetzung der Rubiansäure erhaltenen Mengen Alizarin (vergl. bei Rubiansäure), daher im Nachstehenden auch SCHUNCK's Formeln wiedergegeben sind.

Zersetzungen. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und *brennt* mit Flamme. SCHUNCK. Als SCHIEL Alizarin in eine Glaskugel füllte und in diese Sauerstoff einleitete, entstand beim Zuschmelzen Explosion und Zerschmetterung des Apparates. — 2. Wird durch Kochen mit verdünnter *Salpetersäure* in Oxalsäure und eine eigenthümliche Säure, SCHUNCK, in Phtalsäure (VI, 395), LAURENT u. GERHARDT, verwandelt. $C^{20}H^{6}O^{6}+2HO+8O=C^{16}H^{6}O^{8}+C^{4}H^{2}O^{8}$. — 3. Leitet man *Chlorgas* durch in Wasser vertheiltes Alizarin, so wird es gelb, gibt beim Erhitzen farbloses Sublimat und löst sich in Alkalien ohne viel Farbe. SCHUNCK. Es bleibt beim Einleiten von Chlor anscheinend unverändert, aber gibt nach Entfernung des Chlorüberschusses mit Kali versetzt hochrothe Lösung wie Purpurin und mit Baryt purpurrothen Niederschlag, ist daher vielleicht in Purpurin übergegangen. $C^{20}H^{6}O^{6}+4O=C^{18}H^{6}O^{6}+2CO^{2}$ WOLFF u. STRECKER. Wässriges Alizarin wird durch Chlor schnell blassbraun, ZENNECK. — 4. Wird durch Kochen mit *salpetersaurem* oder *salzsaurem Eisenoxyd* in Phtalsäure verwandelt, SCHUNCK. (Verhalten der alkalischen Lösung gegen Eisenvitriol vergl. VI, 681.) — 5. Wird zersetzt durch Kochen mit *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure*. DEBUS, SCHUNCK. — 6. Reducirt *Dreifach-Chlorgold* auf Zusatz von Kalilauge. SCHUNCK. — 7. Geht nach WOLFF u. STRECKER bei der Gährung des Krapps in Purpurin über, insofern Ihnen gegohrener Krapp nur Purpurin (kein Alizarin) lieferte, was SCHUNCK bestreitet.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — a. *Gewässertes Alizarin.* Aus Weingeist krystallisirt: lange durchsichtige, dunkelgelbe Säulen von starkem Glanz, dem Isatin ähnlich, ohne Stich ins Braungelbe oder Rothe, den sie nur bei Verunreinigung mit Verantin besitzen. SCHUNCK. Dem Musivgold ähnliche Schuppen. WOLFF u. STRECKER. Grofse, morgenrothe Nadeln, DEBUS. Bräunlich-gelbes, krystallisches Pulver, RUNGE, braunrothe Masse von glänzendem Bruch, GAULTIER u. PERSOZ. Verliert bei 100° 18,12 Proc. ($C^{20}H^{6}O^{6}+4Aq=17,14$; $C^{14}H^{5}O^{4}+3Aq=18,24$ Proc.) Wasser ohne Veränderung der Form, wird undurchsichtig und verwandelt sich in wasserfreies Alizarin, SCHUNCK.

Berechnung nach WOLFF u. STRECKER.			Berechnung nach SCHUNCK.			SCHUNCK. Mittel.
20 C	120	57,14	14 C	84	56,75	56,98
10 H	10	4,76	8 H	8	5,40	5,06
10 O	80	38,10	7 O	56	37,85	37,96
$C^{20}H^{6}O^{6}$,4Aq.	210	100,00	$C^{14}H^{5}O^{4}$,3Aq.	148	100,00	100,00

b. *Wässriges Alizarin.* — Alizarin wird von kaltem *Wasser* schwierig benetzt, WOLFF u. STRECKER, löst sich sehr wenig darin, aber leichter in kochendem Wasser. COLIN u. ROBIQUET. Es löst sich wenig in kochendem Wasser mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten in Flocken ab. SCHUNCK. Die Lösung ist rosenroth, COLIN u. ROBIQUET, nur bei Gehalt des Wassers an Alkali, SCHUNCK, WOLFF u. STRECKER. Die kochend bereitete Lösung scheidet beim Erkälten nichts ab, GAULTIER u. PERSOZ, sie wird durch Säuren gefällt, KUHLMANN. Die Löslich-

keit des Alizarins in Wasser nimmt beim Erhitzen des Gemenges in verschlossenem Rohr über 200° rasch zu. 100 Th. Wasser lösen bei 100° etwa 0,034, bei 150 0,035, bei 200 0,82, bei 225 1,70, bei 250 3,16 Th. Alizarin. PLESSY u. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* 43, 167; *J. pr. Chem.* 60, 314.)

Es wird durch schwache *Säuren*, GAULTIER u. PERSOZ, durch *Salzsäure*, SCHUNCK, nicht verändert. Löst sich beim Kochen mit verdünnten Säuren mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten in orangegelben Flocken aus. RUNGE.

Löst sich in *Vitriolöl* mit blutrother Farbe, ohne Entwicklung schwefliger Säure und durch Wasser unverändert fällbar. COLIN u. ROBIQUET u. A. Die Farbe der Lösung in Vitriolöl ist dunkelgelbbraun (auch beim Erhitzen unverändert). SCHUNCK.

Löst sich in *Schwefelkohlenstoff* mit rothgelber Farbe. ZENNECK. Alizarin verbindet sich mit den *salzfähigen Basen*. Diese, von DEBUS als Salze, *lizarinsaure Salze*, betrachteten Verbindungen sind roth, violett (oder blau) und bis auf die mit Ammoniak, Kali und Natron in Wasser und Weingeist unlöslich. DEBUS. Sie enthalten selten oder niemals 1 At. Metalloxyd auf 1 At. Alizarin.

Erwärmt sich beim Ueberleiten von trocknem *Ammoniakgas* und färbt sich violett, aber verliert beim Erhitzen alles aufgenommene Ammoniak unter Wiedereintreten der gelben Farbe. Im Ammoniakstrom erhitzt, sublimirt Alizarin unverändert, sich dabei violett färbend. ROCHLEDER.

Löst sich in wässrigem *Ammoniak* mit Orseillefarbe ohne blauen Schein auf der Oberfläche. WOLFF u. STRECKER. Die Lösung in Ammoniak ist purpurroth, RUNGE, violettroth, COLIN u. ROBIQUET, roth, SCHIEL, sie trübt sich in dem Maafse das Ammoniak verdunstet, GAULTIER u. PERSOZ, und lässt violettbraune Haut, ZENNECK, ammoniakfreie braune Kruste oder dunkelbraune Krystalle, SCHUNCK. — Löst sich in *Hydrothion-Ammoniak* mit schön rothbrauner Farbe, GAULTIER u. PERSOZ.

Löst sich leicht in wässrigen *kaustischen Alkalien*, die Lösung erscheint bei einiger Concentration in durchfallendem Licht tief purpurfarben, in zurückgeworfenem Lichte rein blau, bei grofser Verdünnung gleichförmig violett. WOLFF u. STRECKER. Die Lösung ist rein blau, COLIN u. ROBIQUET, schön roth, an der Luft unveränderlich, GAULTIER u. PERSOZ, prächtig veilchenblau, gesättigt purpurfarben, RUNGE, violett, SCHIEL, purpurfarben und lässt beim Verdunsten purpurfarbene, nicht krystallische Masse, SCHUNCK.

Löst sich in wässrigen *kohlensauren Alkalien* wie in Ammoniak, WOLFF u. STRECKER, mit prächtiger Purpurfarbe, SCHUNCK. Die Lösung ist orangeroth, GAULTIER u. PERSOZ, roth, SCHIEL. Löst sich in *arsenigsaurem*, *arseniksaurem* und *kieselsaurem Kali*. GAULTIER u. PERSOZ. — Nicht in *2fach-kohlensaurem Natron* in der Kälte, beim Erwärmen unter Entweichen von Kohlensäure, ZENNECK.

Alizarin wird aus seiner Lösung in Alkalien durch Säuren in tief-orangefarbenen Flocken gefällt. SCHUNCK.

Alizarin-Natron. — Man löst Alizarin durch Erhitzen mit kaltgesättigtem kohlensauren Natron, trocknet die sich beim Erkalten ausscheidende Verbindung, löst sie nach dem Trocknen in absolutem Weingeist und fällt mit Aether. Purpurfarbene Flocken, die sich nicht in concentrirter Sodalösung und in kalten concentrirten Salzlösungen, aber in Wasser und Weingeist mit Orseillefarbe lösen, die durch Aetznatron blau wird. WOLFF u. STRECKER.

Alizarin-Baryt. — Barytwasser fällt die Lösung des Alizarins in Ammoniak schön blau, ROBIQUET u. COLIN, es fällt und entfärbt die Lösung in Kalilauge, SCHUNCK. — Weingeistiges Alizarin färbt sich beim Kochen mit Baryt lila und scheidet lilafarbenen Niederschlag ab. ZENNECK.

a. *Halb.* — Man fällt weingeistiges Alizarin mit überschüssigem Barytwasser, wäscht den Niederschlag bei Luftabschluss mit Wasser und warmem Weingeist, bis das Ablaufende durch Kali nicht mehr gefärbt wird, und trocknet bei 100°. WOLFF u. STRECKER.

			WOLFF u. STRECKER.
$C^{20}H^{6}O^{6}$	174	50,43	
2 BaO	153	44,35	44,0
2 HO	18	5,22	
$C^{20}H^{6}O^{6}+2BaO,HO$	345	100,00	

b. *Zwei Drittel.* — 1. Ammoniakalische Alizarinlösung fällt aus salzsaurem Baryt prächtig purpurfarbenen, SCHUNCK, fast rein blauen Niederschlag, über dem sich farblose Flüssigkeit befindet, WOLFF u. STRECKER. Nach dem Trocknen dunkelbraune, fast schwarze Masse, die beim Reiben im Achatmörser gelben metallischen Schein annimmt, SCHUNCK. — 2. Wurde einmal durch Fällen von weingeistigem Alizarin mit Barytwasser, wie zur Darstellung des Halb-Alizarin-Baryts, erhalten und enthielt bei 100° 38,3, bei 120° 39,8 Proc. Baryt. WOLFF u. STRECKER.

Bei 100°.			SCHUNCK.	WOLFF u. STRECKER.
2 $C^{20}H^{6}O^{6}$,3HO	375	62,04		
3 BaO	229,5	37,96	38,03	38,3
$2C^{20}H^{6}O^{6}+3BaO,HO$	604,5	100,00		

Bei 120° = $2C^{20}H^{6}O^{6}$,3BaO (Rechn. 39,7 Proc. BaO). WOLFF u. STRECKER. — Ist nach SCHUNCK $C^{14}H^{5}O^{4}$,BaO oder $C^{14}H^{4}BaO^{4}$,HO, was 38,78 Proc. BaO erfordert.

c. *Anderthalb.* — Man löst Alizarin in wässrigem Ammoniak und fällt nach dem Verdunsten des Ammoniaküberschusses mit salzsaurem Baryt. Verliert nach dem Trocknen bei 100°, noch bei 120° an Gewicht. WOLFF u. STRECKER.

Bei 120°.			WOLFF u. STRECKER. Mittel.
60 C	360	53,3	53,35
18 H	18	2,7	2,85
18 O	144	21,3	20,90
2 BaO	153	22,7	22,90
$3C^{20}H^{6}O^{6}$,2BaO	675	100,0	100,00

Strontianwasser fällt ammoniakalisches Alizarin schön blau. COLIN u. ROBIQUET.

Alizarin-Kalk. — *Kalkwasser* entfärbt Alizarin-Kali und fällt Alizarin-Kalk, SCHUNCK, es verhält sich gegen ammoniakalisches Alizarin wie Barytwasser. COLIN u. ROBIQUET. Weingeistiges Alizarin mit *Kalkhydrat* gekocht, färbt sich lila und scheidet lilafarbenen Niederschlag ab. ZENNECK. *Kohlensaurer* (und *phosphorsaurer*) *Kalk* nehmen aus wässrigem Alizarin (nicht aus weingeistigem, SCHUNCK) den Farbstoff auf, auf dieser Affinität

zwischen Alizarin und phosphorsaurem Kalk beruht die rothe Farbe der Knochen von Thieren, die Krapp frafsen. BERZELIUS (*A. Gehl.* 4, 124). — Alizarin löst sich in *kalkhaltigem* Brunnenwasser und bildet blaugefärbten Lack. RUNGE. — Man fällt ammoniakalische Alizarinlösung mit salzsaurem Kalk. Prächtig purpurfarbener Niederschlag, wie die Barytverbindung. SCHUNCK.

	Bei 100°.		SCHUNCK. Mittel.
$2C^{20}H^6O^6,3HO$	375	81,7	
3CaO	84	18,3	18,44
$2C^{20}H^6O^6+3CaO,HO$	459	100,0	

So nach WOLFF u. STRECKER, nach SCHUNCK $C^{14}CaH^4O^4,HO$, was 19,06 Proc. CaO erfordert.

Ammoniakalisches Alizarin fällt *salzsaure Magnesia* violett, ZENNECK, purpurfarben, SCHUNCK. Weingeistiges Alizarin verhält sich beim Kochen mit *Magnesia* wie mit Kalk oder Baryt. ZENNECK.

Alizarin-Thonerde. — Alizarin löst sich kaum, COLIN u. ROBIQUET, nicht in Alaunlösung, GAULTIER u. PERSOZ u. A. Concentrirte Alaunlösung wird beim Kochen mit Alizarin gelb, beim Erkalten wieder fast farblos unter Abscheidung des gelösten, WOLFF u. STRECKER, sie wird beim Kochen mit Alizarin rothschillernd und scheidet beim Erkalten kleine Alizarin-Krystalle ab, von denen nichts gelöst bleibt. SCHUNCK. Die Lösung des Alizarins in Weingeist und die in Kalilauge werden durch Thonerdehydrat entfärbt, während sich alles Alizarin niederschlägt, das Thonerdehydrat schön roth oder röthlich-purpurn färbend. SCHUNCK. — Alizarin löst sich in Thonerde-Kali, GAULTIER u. PERSOZ. — Bildet die Grundlage der Krapplacke.

Alizarin in Weingeist oder Aether gelöst, wird durch *Zinkoxyd* gefällt. DEBUS. Alizarin löst sich leicht in *salzsaurem Zinnoxydul*, in grofser Menge in mit Kali versetztem *Zinnoxydul*, GAULTIER u. PERSOZ, es wird dadurch reducirt, SCHUNCK. Ammoniakalisches Alizarin fällt die Zinnsalze braun. ZENNECK.

Alizarin-Bleioxyd. — Ammoniakalisches Alizarin fällt Bleizucker purpurroth. — a. *Zwei Drittel?* — Man fällt weingeistiges Alizarin mit weingeistigem Bleizucker. Purpurfarbener Niederschlag, nach dem Stehen tiefroth. SCHUNCK. — b. *Drei Viertel?* — Man fällt weingeistiges und mit Essigsäure schwach angesäuertes Alizarin mit weingeistigem Bleizucker, so dass ersteres im Ueberschuss bleibt, wo violetter Niederschlag entsteht, unveränderlich bei 160°, unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure und in Kali. DEBUS.

a.

Nach WOLFF u. STRECKER.			Nach SCHUNCK.			SCHUNCK. Mittel.
40 C	240	36,1	14 C	84	37,57	37,23
10 H	10	1,5	4 H	4	1,78	1,64
10 O	80	12,1	3 O	24	10,75	11,67
3 PbO	37	50,3	PbO	112	49,90	49,46
$2C^{20}H^5O^5,3PbO$	666	100,0	$C^{14}H^4O^3,PbO$	224	100,00	100,00

Hält, mit durch Zersetzung von Rubian bereitetem Alizarin dargestellt, 50,44 Proc. PbO. SCHUNCK.

b.

			Debus. Bei 120°, Mittel.
Nach Wolff u. Strecker.			
60 C	360	38,2	38,35
15 H	15	1,6	1,97
15 O	120	12,8	12,06
4 PbO	448	47,4	47,62
$3C^{20}H^5O^5,4PbO$	943	100,0	100,00

Nach Debus $C^{30}H^8O^7,2PbO$.

Ammoniakalisches Alizarin fällt *Eisenoxydul-* und *Oxydsalze* purpurfarben, Schunck, braun, Zenneck. Weingeistiges und in Kali gelöstes Alizarin wird durch *Eisenoxyd* dunkelpurpurfarben niedergeschlagen, Schunck. *Kupferoxydsalze* werden durch ammoniakalisches Alizarin purpurfarben gefällt, Schunck, braun, Zenneck, und ebenso *Quecksilber-* und *Goldsalze*. *Silbersalze* werden hellviolett, Zenneck, purpurfarben gefällt und dann reducirt, Schunck.

Alizarin löst sich in kaltem und reichlicher in kochendem *Weingeist* mit gelber Farbe. Schunck, Wolff u. Strecker. Die Lösung ist bei geringem Ammoniakgehalt roth, Wolff u. Strecker. Es löst sich in Weingeist fast nach jedem Verhältniss, Colin u. Robiquet, bei 12° in 210 Theilen Weingeist von 0,84 spec. Gew. Zenneck. Die heifs bereitete Lösung scheidet nicht beim Erkalten, aber beim Verdunsten Krystalle ab, Schunck. Sie wird durch Wasser und durch Säuren gefällt, Kuhlmann, Schunck.

Alizarin löst sich in *Aether* leichter als in Weingeist mit goldgelber Farbe. Colin, Robiquet u. A., bei 12° in 160 Th. Aether von 0,73 spec. Gew., Zenneck. Die Lösung wird durch geringe Mengen Alkali nicht roth, da sich das Alizarin-Alkali abscheidet. Wolff u. Strecker.

Löst sich wenig in kochender *Essigsäure*, dieselbe gelb färbend. Schunck. — Löst sich langsam in kaltem, rascher und in grofser Menge in heifsem *Glycerin* zur intensiv scharlachrothen Flüssigkeit, die, mit Wasser vermischt, rothe Flocken absetzt. Arnodon (*Dingler. pol. Journ.* 147, 465).

Löst sich in *Steinöl, Terpenthinöl* und *fetten Oelen*. Zenneck. Es bringt auf *gebeizten Zeugen* alle Farben hervor, die man mit Krapp erhalten kann. Colin u. Robiquet u. A.

Stammkern $C^{20}H^{12}$.

Paranicen $C^{20}H^{12}$.

St. Evre (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 503; *J. pr. Chem.* 46, 465.

Paranicène.

Bildung. Vergl. V, 650.

Nach Gerhardt (*N. Ann. Chim. Phys.* 45, 101) erhielten Pisani und E. Kopp (*Compt. Chim.* 1847, 198) bei Einwirkung von Chlor auf in Kali gelöste Benzoesäure nur Chlorbenzoesäure, nicht die Chlornicensäure (V, 649) St. Evre's. Sollte diese Angabe richtig sein, und hätte St. Evre als Chlornicensäure ein Gemenge von Benzoesäure und Chlorbenzoesäure beschrieben, so könnte Chlornicen einerlei sein mit Chlorfune (V, 649); Chlornicin mit Chloranilin (V, 731). Nitrochlornicen wäre das unbekannte Nitrochlorfune. Dagegen bliebe noch zu erweisen, ob die Formeln des Paranicens, Nitroparanicens und des Paracinins in entsprechender Weise zu verändern sind, und der Ursprung dieser Körper nachzuweisen. Kr.

Geht bei der trocknen Destillation von chlornicensaurem Baryt oder eines Gemenges von Chlornicensäure mit überschüssigem Baryt oder Kalk nach dem Chlornicen ($C^{20}Cl^{2}H^{10}$) und mit diesem verunreinigt als ein braungelbes Sublimat über, das man zwischen Papier presst, behutsam mit kaltem Aether wäscht und in Dampfform durch eine Röhre leitet, in der Kalk dunkelroth glüht.

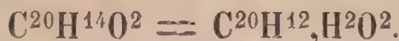
Citrongelbe, breite Blätter von 1,24 spec. Gew. und 365° Siedepunkt. Riecht und schmeckt durchdringend. Dampfdichte = 4,79.

			St. Evre. Mittel.		Maafs.	Dampfdichte.
20 C	120	90,90	90,77	C-Dampf	20	8,3200
12 H	12	9,10	9,04	H-Gas	12	0,8316
$C^{20}H^{12}$	132	100,00	99,81	Paranicendampf	2	9,1516
					1	4,5758

Wird von *rauchender Salpetersäure* heftig angegriffen, löst sich endlich und setzt beim Erkalten Nadeln von Nitroparanicen ab. Zugleich entsteht etwas Harz.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Cuminalkohol.



$$C^{20}H^{14}O^{2} = C^{20}H^{12},H^{2}O^{2}.$$

Kraut. *Dissertation über Derivate des Cuminols und Cymens.* Gött. 1854. — Ausz. *Ann. Pharm.* 92, 66; *J. pr. Chem.* 64, 159; *Pharm. Centr.* 1855, 107; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 347.

Cymylalkohol.

Bildung. Beim Einwirken von weingeistigem Kali auf Cuminol bei Mittelwärme oder rascher bei Siedhitze.

Darstellung. Man kocht ein Maafs Cuminol mit 2 Maafs weingeistigem Kali eine Stunde lang, so dass die gebildeten Dämpfe verdichtet werden und zurückfliefsen, fügt viel Wasser hinzu und destillirt, so lange auf dem Uebergehenden noch Oeltropfen schwimmen. Es geht zugleich mit Wasser und Weingeist ein Gemenge von Cuminalkohol und Cyme über, das man abnimmt, vom etwa unzersetzten Cuminol durch Schütteln mit sehr verdünntem zweifach-schwefligsauren Alkali befreit, mit Wasser wäscht und nach dem Trocknen über Chlorcalcium für sich destillirt, wobei das zuerst übergehende Cyme vorabgenommen und vom zwischen 240 und 250° übergehenden Cuminalkohol getrennt wird, welchen letzteren man durch wiederholte gebrochene Destillation und Entfernung des zuerst Uebergehenden reinigt.

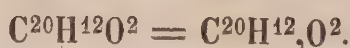
Eigenschaften. Farbloses Oel von schwachem, angenehm gewürzhaftem Geruch. Schmeckt brennend. Kocht bei 243° C. Mit Berücksichtigung der für die niedrigere Temperatur des Quecksilberfadens nöthigen Correction, wohl bei höherer Temperatur, vielleicht bei 270°. H. Kopp. (*Ann. Pharm.* 96, 23). Luftbeständig. Neutral.

			Kraut. Mittel.
20 C	120	80,00	79,58
14 H	14	9,33	9,36
2 O	16	10,67	11,06
$C^{20}H^{14}O^{2}$	150	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird durch *Salpetersäure* in Cuminsäure verwandelt. — 2. Mischt sich mit *Vitriolöl* unter Wärmeentwicklung, bildet braunes, in der Kälte sprödes, in siedendem Wasser halbflüssig werdendes Harz, aber keine gepaarte Schwefelsäure. — 3. Löst *Kalium* unter Wasserstoffentwicklung und bildet beim Erhitzen damit gelbe, körnige Masse, die durch Wasser in Kalihydrat und Cuminalkohol zerlegt wird. — 4. Wird durch 10 bis 12 Stunden fortgesetztes Kochen mit 5 bis 6 Maafs *weingeistigen Kalis* fast völlig in Cyme und cuminsaures Kali zerlegt. $3(C^{20}H^{14}O^{2}) + KO,HO = C^{20}H^{11}KO^{4} + 2(C^{20}H^{14}) + 4HO$. — 5. Entwickelt beim Erwärmen mit *Chlorbenzoyl* auf 80° reichlich Hydrochlor und lässt braunen, nach dem Erkalten butterartigen Rückstand, wohl Benzoe-Cuminester.

Verbindungen. Cuminalkohol löst sich nicht in *Wasser*. — Er vereinigt sich nicht mit zweifach-schwefligsauren Alkalien. — Er mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* nach jedem Verhältniss.

Cuminol.



$$C^{20}H^{12}O^{2} = C^{20}H^{12},O^{2}.$$

Gerhardt u. Cahours (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 63; *J. pr. Chem.* 23, 321; *Ann. Pharm.* 38, 67; *N. Br. Arch.* 27, 155.
Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 345; *J. pr. Chem.* 45, 143; Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 44.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 85, 275.
Chiozza. *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 216.
Kraut. *Dissert. über Cuminol und Cymen.* Gött. 1854; Ausz. *Ann. Pharm.* 92, 66; *J. pr. Chem.* 64, 159; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 347.
Sievking. *Dissert. über Cuminol und Cymen.* Gött. 1857; Ausz. *Ann. Pharm.* 106, 257; *J. pr. Chem.* 74, 505.
J. Trapp. *Petersb. Acad. Bull.* 16, 298; *J. pr. Chem.* 74, 428; *Ann. Pharm.* 108, 386.

Cuminaldehyd. Cumylwasserstoff.

Vorkommen. Im Römisch-Kümmelöl, dem flüchtigen Oel von Cuminum Cyminum, neben Cyme. Gerhardt u. Cahours. Findet sich im Samen fertig gebildet vor, lässt sich durch absoluten Weingeist ausziehen und nach dem Abdampfen durch Wasser fällen. Gerhardt u. Cahours. Römisch-Kümmelsamen liefert bei 4maligem Destilliren mit Wasser 3,27 Proc. Oel, Noad (*Ann. Pharm.* 63, 286), 2,8 Proc. Zeller (*N. Jahrb. Pharm.* 1854, 1, 225). Das Oel ist hellgoldgelb, von 0,975 spec. Gew., sehr dünnflüssig, riecht gewürzhaft, schmeckt scharf, gewürzhaft, wenig bitter, Bley (*N. Tr.* 19, 1, 3). Römisch-Kümmelöl ist blassgelb durch etwas Harz, welches sich durch Wirkung der Luft auf das Cuminol bildet, daher nimmt die Färbung allmählich zu. Es wird bei Luftzutritt sauer. Es fängt bei 170° zu kochen an, das bei 175° Uebergehende hält 88,27 Proc. C, 10,83 Proc. H und 0,88

Proc. O, das später bei bis zu 230° steigendem Siedepunct Uebergehende wird immer sauerstoffreicher, bis bei 255° Oel übergeht, das 85,88 Proc. C, 10,46 Proc. H und 3,66 Proc. O hält. GERHARDT u. CAHOURS. Römisch-Kümmelöl verharzt sich mit rauchender Salpetersäure, wird mit Vitriolöl dickflüssig, dunkelbraunroth, dann durch Wasser milchig durch Harzabscheidung, es färbt sich mit Brom grüngelb, ohne sich weiter zu verändern, löst Iod mit braunrother Farbe, ohne Wärmeentwicklung und ohne Detonation. Es bildet mit Kalilauge Liniment, desgleichen mit Ammoniak. Es löst sich reichlich (?) in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. BLEY.

Im flüchtigen Oel der Samen des Wasserschierlings *(Cicuta virosa)*. J. TRAPP. 10 Pfd. Wasserschierlingssamen gaben beim Destilliren mit Wasser 2 Unzen farbloses dünnflüssiges Oel, leichter als Wasser und von Geruch und Geschmack nach Römisch-Kümmelsamen. Dieses wird beim Schütteln mit concentrirtem, wässrigen, 2fach-schwefligsauren Natron milchig und erstarrt nach 12 Stunden zur weifsen Krystallmasse von Cuminol-zweifach-schwefligsaurem Natron, die noch Cyme anhängend enthält, von dem sie durch Auspressen zwischen Fliefspapier getrennt (wo das Cyme ins Papier zieht und durch Destillation dieses gewonnen werden kann) und durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist völlig gereinigt werden kann. J. TRAPP.

Darstellung. Aus *Römisch-Kümmelöl.* 1. Man destillirt das Oel im Oelbade bis die Temperatur auf 200° gestiegen ist, wo alles Cyme nebst viel Cuminol übergeht, der Rückstand bei hinreichender Dauer des Erhitzens reines Cuminol ist. Dieses wird im Kohlensäurestrom destillirt und vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt. GERHARDT u. CAHOURS. — 2. Man theilt Römisch-Kümmelöl durch wiederholte gebrochene Destillation in einen unter 190° siedenden, fast alles Cyme enthaltenden und einen über 190° siedenden Theil, welcher Cuminol nebst geringen Mengen Cyme und Cuminsäure enthält. 1 Maafs des letzteren mit 2 bis 3 Maafs von concentrirtem, wässrigen zweifach-schwefligsauren Natron geschüttelt, bildet körnig-krystallische Masse, die man nach 24 Stunden, wo sie völlig erhärtet ist, sammelt, zwischen oft erneuertem Fliefspapier presst und mit Wasser und wässrigem kohlensauren oder Aetzkali destillirt, wo reines Cuminol mit den Wasserdämpfen übergeht. Das unter 190° übergegangene Cyme enthält noch etwas Cuminol, durch Schütteln mit verdünntem 2fach-schwefligsauren Natron, Abnehmen des Ungelösten und Destilliren der Lösung mit wässrigem kohlensauren Kali zu gewinnen. BERTAGNINI. KRAUT. — Zersetzt man die Verbindung des Cuminols mit 2fach-schwefligsaurem Natron mit verdünnter Schwefelsäure, so bleibt beim Destilliren des Gemenges verändertes Oel zurück, welches sich nicht mehr mit 2fach-schwefligsauren Salzen vereinigt, daher man besser das aus der Verbindung mit 2fach-schwefligsaurem Natron mit Schwefelsäure abgeschiedene Cuminol für sich rectificirt. SIEVEKING.

Eigenschaften. Farbloses oder gelbliches Oel. Kocht bei 220°, bei abgehaltener Luft unzersetzt, GERHARDT u. CAHOURS, von Platin aus bei 229,4°, mit Berücksichtigung der für die niedrigere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens des Thermometers nöthigen Correction bei 236,6°, bei 0,748 Meter Luftdruck. Spec. Gew. 0,9727 bei 13,4° = 0,9832 bei 0°, H. KOPP (*Ann. Pharm.* 94, 317). Dampfdichte = 5,24, aber bei der hohen Temperatur zersetzt sich das Cuminol ein wenig, GERHARDT u. CAHOURS. Riecht stark nach Kümmel, schmeckt scharf, brennend, GERHARDT u. CAHOURS.

			Gerhardt u. Cahours.		Maafs.	Dampf-
Ueber Chlorcalcium	getrocknet.		Mittel.			dichte.
20 C	120	81,08	80,89	C-Dampf	20	8,3200
12 H	12	8,11	8,45	H-Gas	12	0,8316
2 O	16	10,81	10,66	O-Gas	1	1,1093
$C^{20}H^{12}O^2$	148	100,00	100,00	Cuminoldampf	2	10,2609
					1	5,13045

Zersetzungen. 1. Oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der *Luft*, besonders an feuchter. Verharzt sich beim Destilliren in lufthaltigen Gefäfsen und wird sauer. Gerhardt u. Cahours. — 2. Wird durch *Wasser* bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit ohne Entwicklung von Wasserstoff theilweise in Cuminsäure und ein wasserstoffreicheres Oel (wohl Cuminalkohol, Kr.) zerlegt. Gerhardt u. Cahours. — 3. Tröpfelt man unter Vermeidung jeder Erhitzung auf Cuminol nach und nach rauchende *Salpetersäure*, bis dass die braune Farbe des Gemenges eben verschwunden ist, so entstehen nach einiger Zeit ruhigen Hinstellens weifse Krystalle von Cuminsäure. In der Hitze erhält man selbst mit verdünnter Salpetersäure viel Harz und Nitrocuminsäure. Gerhardt u. Cahours. — 4. *Vitriolöl* löst bei Vermeidung jedes Erhitzens Cuminol mit dunkelrother Farbe, Wasser fällt dann braunen Theer. Gerhardt u. Cahours. — 5. Wird durch *feuchtes Brom* oder *Chlor* im zerstreuten Tageslichte in Brom- und Chlorcuminol verwandelt. Im Sonnenlichte wird reichlicher Chlor aufgenommmen, wahrscheinlich indem mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden. Gerhardt u. Cahours. — 6. Beim Verdunsten von Cuminol mit *Salzsäure* bleibt ein Gemenge von Harz und Cuminsäure. Gerhardt u. Cahours. — 7. Wird durch *Fünffach-Chlorphosphor* in Chlorocuminol verwandelt. Cahours. — 8. Wird durch trocknes *Ammoniakgas* nach einiger Zeit in ein weifses, dem Hydrobenzamid analoges Product verwandelt, Gerhardt u. Cahours. Sieveking vermochte dieses Product nicht zu erhalten. Bildet mit *wässrigem Ammoniak* auch bei langer Berührung keine Krystalle, sondern gelbe Masse, die auch nach dem Lösen in Aether und Verdunsten nicht krystallisch wird. Sieveking. Beim Einleiten von Ammoniak in weingeistiges Cuminol erhielt Sieveking einmal Krystalle, zu wenig für eine Analyse. — 9. Wird in weingeistiger Lösung durch *Hydrothion-Ammoniak* in Thiocumol $C^{20}H^{12}S^2$ verwandelt, Cahours (*Compt. rend.* 25, 459). — 10. *Kalium* wirkt in der Kälte wenig auf Cuminol, wird matt und entwickelt kleine Gasblasen, bei gelindem Erwärmen findet heftige Einwirkung und reichliche Entwicklung von Wasserstoff statt und Cuminolkalium wird gebildet. Gerhardt u. Cahours. — 11. Tröpfelt man Cuminol auf schmelzendes *Kalihydrat*, so wird jeder Tropfen in Berührung mit dem Kalihydrat roth, dann weifs und erstarrt unter Bildung von cuminsaurem Kali. Gerhardt u. Cahours. $C^{20}H^{12}O^2 + KO,HO = C^{20}H^{11}KO^4 + 2H$. Ein Stück unter Cuminol befindlichen Aetzkalis bedeckt sich bei gelindem Erwärmen mit gallertartiger, blumenkohlförmiger Masse (ohne dass Wasserstoffentwicklung stattfindet), die vom Kalium getrennt und zwischen Papier gepresst in Berührung mit Wasser Cuminol (Cuminalkohol, Kraut) abscheidet, während cuminsaures Kali in Lösung geht. Gerhardt u. Cahours. Wird durch *wässriges Kali*, Gerhardt u. Cahours, und rascher durch *weingeistiges Kali*, Kraut,

ohne Wasserstoffentwicklung in cuminsaures Kali und in ein Oel, GERHARDT u. CAHOURS, in Cuminalkohol, KRAUT, zerlegt. $2C^{20}H^{12}O^{2}+KO,HO=C^{20}H^{14}O^{2}+C^{20}H^{11}KO^{4}$. Auch bei Einwirkung von nicht hinreichend stark erhitztem, geschmolzenem Kalihydrat auf Cuminol findet Zersetzung ohne Wasserstoffentwicklung statt, GERHARDT u. CAHOURS, dabei tritt Cyme auf, indem das Cuminol zuerst in cuminsaures Kali und in Cuminalkohol, und dieser darauf in cuminsaures Kali und in Cyme zerlegt wird. KRAUT. — 12. Wird durch ein Gemenge von *2fach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure in Cuminsäure verwandelt, GERHARDT u. CAHOURS, bei längerer Einwirkung entsteht Insolinsäure (VI, 671), HOFMANN (*Ann. Pharm.* 97, 207). Beim Erwärmen von Römisch-Kümmelöl mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhielt PERSOZ Cyminsäure und Cuminocyminsäure, erstere mit der Cuminsäure, letztere mit der Insolinsäure identisch (*Compt. rend.* 13, 431). — 13. Beim Einwirken von *Cyankalium* auf Cuminol erhielten GERHARDT und CAHOURS einmal dem Benzoin analoges Product, welches sie später nicht wieder zu erhalten vermochten. — 14. Bildet beim Erhitzen mit *Chlorcumyl* Cumyl. CHIOZZA.

Verbindungen — Mit Kalium. Cuminolkalium. — Erhitzt man Cuminol vorsichtig mit wenig überschüssigem Kalium, so findet heftige Einwirkung und reichliche Entwicklung von Wasserstoff statt, und alles Cuminol wird in gallertartiges Cuminolkalium verwandelt. GERHARDT u. CAHOURS. CHIOZZA erhitzt Cuminol mit Kalium im bedeckten Platintiegel, presst das Product zwischen Fliefspapier und bringt es ins Vacuum über Vitriolöl, welches das anhängende Cuminol begierig verschluckt. — Entsteht nach GERHARDT u. CAHOURS auch beim Einwirken von Stücken Aetzkali auf Cuminol bei Mittelwärme. (Vgl. VII, 141.)

Wird durch Wasser in Cuminol und Kalihydrat zerlegt, durch feuchte Luft rasch in cuminsaures Kali verwandelt. GERHARDT u. CAHOURS. Bildet mit Chlorcumyl Chlorkalium und Cumyl, mit Chlorbenzoyl ähnliches Product, welches durch Kalilauge rasch zu Cumyl wird. CHIOZZA.

Mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak. — Römisch-Kümmelöl (Gemenge von Cyme und Cuminol) bildet beim Mischen und Schütteln mit wässrigem 2fach-schwefligsauren Ammoniak von 29° B. fast augenblicklich krystallische Masse, welche von der Mutterlauge getrennt und in siedendem Weingeist gelöst nach einiger Zeit schöne, zusammengewachsene Nadeln abscheidet. BERTAGNINI. Die Verbindung bleibt, im zugeschmolzenen Glasrohr im Dunkeln aufbewahrt, einige Monate unverändert, färbt sich dann gelblich, wohl von freiwilliger Zersetzung. BERTAGNINI.

Mit zweifach-schwefligsaurem Kali. — Bei gelindem Erwärmen von Römisch-Kümmelöl mit wässrigem, 2fach-schwefligsaurem Kali von 28 bis 30° B. löst sich ein grofser Theil, der sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen als Cuminol-2fach-schwefligsaures Kali abscheidet. Das Ungelöste gibt beim Schütteln mit erneuten Mengen von 2fach-schwefligsaurem Kali alles Cuminol an dieses ab, so dass nur Cyme bleibt. BERTAGNINI.

Wird durch Wasser zerlegt. Entwickelt beim Erhitzen im Röhrchen schweflige Säure und Cuminol. Löst sich in Wasser, das et-

was 2fach-schwefligsaures Salz hält, unzersetzt, selbst in der Wärme. Löst sich nicht in concentrirten Lösungen der 2fach-schwefligsauren Alkalien. BERTAGNINI.

Mit zweifach-schwefligsaurem Natron. — Römisch-Kümmelöl bildet beim Schütteln mit wässrigem 2fach-schwefligsauren Natron von 27° B. butterartige, nach einigen Stunden erhärtende Masse, die von der Mutterlauge getrennt, in siedendem, sehr verdünntem Weingeist gelöst, beim Erkalten der Lösung in Nadeln krystallisirt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten wird. BERTAGNINI.

Weifse, glänzende, geruchlose Nadeln (perlglänzende, voluminöse, Schuppen, TRAPP), die sich an der Luft nach langer Zeit gelblich färben, BERTAGNINI, an der Luft verwittern, TRAPP. Entwickelt beim Erhitzen schweflige Säure und Cuminol und lässt schwefligsaures Salz und Kohle. BERTAGNINI. Wird durch Kochen mit Wasser zerlegt, scheidet weifses Pulver ab und bildet milchig-trübe Flüssigkeit. TRAPP.

Wird durch (wässriges?) Ammoniak zerlegt, nach längerer Berührung fällt dickes Oel nieder, wohl dem durch Ammoniak aus Cuminol entstehenden gleich. SIEVEKING. Löst sich nicht in kaltem Wasser. TRAPP. Löst sich in Wasser, welches etwas schwefligsaures Salz hält, besonders in der Wärme. Die Lösung wird beim Erhitzen, durch Säuren und durch Basen zerlegt. Sie wird durch Iod oder Brom unter Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung von Cuminol zerlegt, überschüssiges Brom bildet krystallische, leicht schmelzbare Substanz, die sich mit 2fach-schwefligsauren Salzen verbindet und wohl Cumylbromür (Bromcuminol?) ist. BERTAGNINI.

Löst sich nicht in concentrirten Lösungen der schwefligsauren Salze, nicht (wenig, TRAPP) in kaltem Weingeist und Aether. BERTAGNINI.

			BERTAGNINI. Mittel.
NaO	31	11,48	11,84
20 C	120	44,44	44,71
15 H	15	5,55	5,33
2 S	32	11,85	
10 O	80	26,68	
$C^{20}H^{12}O^2,NaO,2SO^2+3Aq.$	278	100,00	

Hält, aus Wasserschierlingssamen erhalten, 8,67 Proc. Na (Rechnung = 8,52 Proc.). TRAPP.

Cuminsäure.



$$C^{20}H^{12}O^4 = C^{20}H^{12},O^4.$$

GERHARDT u. CAHOURS (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 70; *J. pr. Chem.* 23, 329; *Ann. Pharm.* 38, 76.

PERSOZ. *Compt. rend.* 13, 431; *J. pr. Chem.* 25, 55; *Ann. Pharm.* 44, 311.

GERHARDT. *Compt. chim.* 1, 75. — *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 404; *Ann. Pharm.* 87, 77.

CAHOURS. *Compt. rend.* 24, 554; *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 36; *Ann. Pharm.* 69, 243. — *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 347; *J. pr. Chem.* 45, 144; Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 45. — *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 201.

Fr. Field. *Ann. Pharm.* 65, 51; *Mem. Chem. Soc.* 3, 408; *J. pr. Chem.* 44, 136.
A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 74, 344; ferner 97, 197.
Chiozza. *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 219.
Kraut. *Dissertation über Cuminol und Cymen.* Göttingen 1854. — *Ann. Pharm.* 98, 366. — *N. Br. Arch.* 96, 274.

Acide cuminique. — *Acide cyminique.* Persoz. — Von Gerhardt u. Cahours entdeckt. — Die von Chevallier (V, 253) in durch Luft sauer gewordenem Römisch-Kümmelöl beobachtete Säure ist wohl ohne Zweifel Cuminsäure und keine Bernsteinsäure. Kr.

Bildung. Bei der Oxydation des Cuminols durch Luft, feuchtes Brom oder Chlor, Salpetersäure oder Chromsäure; unter Wasserstoffentwicklung beim Schmelzen von Cuminol mit Kalihydrat. Gerhardt u. Cahours. Unter gleichzeitiger Bildung von Cuminalkohol, Kraut: beim Einwirken von Wasser, wässrigem, Gerhardt u. Cahours, oder weingeistigem Kali auf Cuminol. — Aus Cuminalkohol beim Oxydiren mit Salpetersäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung; beim Kochen mit weingeistigem Kali unter gleichzeitiger Bildung von Cyme. Kraut.

Darstellnng. Man schmilzt Kalihydrat in einer Retorte, in deren Tubulus ein in eine feine Spitze ausgezogenes Trichterrohr eingefügt ist, und tropft allmählich Cuminol oder Römisch-Kümmelöl hinzu, wo jeder Tropfen in Berührung mit dem Kalihydrat fest und weifs wird, während (bei Anwendung von Römisch-Kümmelöl) Cyme übergeht. Wenn alles Römisch-Kümmelöl zersetzt ist, löst man den Rückstand in Wasser, entfernt etwa nicht verflüchtigtes Cyme durch Abnehmen mit der Pipette und fügt Salpetersäure in kleinem Ueberschufs zu, wo Cuminsäure in weifsen oder gelblichen Flocken niederfällt, die man auf dem Filter sammelt, wäscht und in einer Schale zum Schmelzen erhitzt. Man trennt die geschmolzene und nach dem Erkalten erstarrte Masse vom anhängenden Wasser, destillirt sie für sich und lässt das Destillat aus Weingeist krystallisiren. — Will man das Cyme nicht auffangen, so kann man das Römisch-Kümmelöl auf das in einer Schale geschmolzene Kalihydrat tropfen, wo die Operation rascher von Statten geht. Gerhardt u. Cahours.

Beim Schmelzen von Kalihydrat in Glasretorten werden diese rasch zerfressen, bei Anwendung offener Schalen findet viel Verlust statt, durch Verflüchtigung von Cuminol, daher man zweckmäfsig Römisch-Kümmelöl mit weingeistigem Kali zerlegt, bis der zuerst gebildete Cuminalkohol unter Abscheidung von Cyme völlig zersetzt ist. Kr. — Persoz erhitzt Römisch-Kümmelöl mit einem Gemisch von 5 Th. 2fach-chromsauren Kali, 11 Th. Vitriolöl, und 40 Th. Wasser, wobei Essigsäure haltendes Destillat und Gemenge von Cuminsäure und Insolinsäure (VI, 671) erhalten wird, durch Weingeist, in dem sich die Insolinsäure nicht löst, zu trennen.

Eigenschaften. Weifse, schöne, tafelförmige (rhombische, Persoz) Säulen, Gerhardt u. Cahours. Schmilzt bei 115°, Persoz, Gerhardt. Nach früheren Versuchen von Gerhardt u. Cahours bei 92°, aber diese Säure hielt Cume anhängend. Gerhardt. (*Compt. rend.* 20, 1443.) Schwimmt auf kochendem Wasser als farbloses Oel, das beim Erkalten erstarrt. Kocht über 250°, aber verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Sublimirt sich leicht unzersetzt in schönen langen Nadeln. Der Dampf

riecht sauer und erstickend. — Schmeckt stark sauer (geschmacklos, PERSOZ), riecht schwach nach Wanzen. GERHARDT u. CAHOURS.

			GERHARDT u. CAHOURS.	HOFMANN.	GERHARDT.
	Krystalle.		Mittel.		
20 C	120	73,17	73,12	72,66	72,91
12 H	12	7,32	7,53	7,37	7,38
4 O	32	19,51	19,35	19,97	19,71
$C^{20}H^{12}O^4$	164	100,00	100,00	100,00	100,00

HOFMANN untersuchte nach dem Einnehmen von Cuminsäure unverändert in den Harn übergegangene, GERHARDT aus Essig-Cuminsäureanhydrid erhaltene Cuminsäure. — Isomer mit Nelkensäure.

Zersetzungen. 1. Wird durch Kochen mit rauchender *Salpetersäure* (und durch kalte Salpeterschwefelsäure, KRAUT) in Nitrocuminsäure, durch erwärmte *Salpeterschwefelsäure* in Binitrocuminsäure verwandelt. CAHOURS. — 2. Wird durch *Fünffach-Chlorphosphor* in Chlorcumyl verwandelt. CAHOURS. Bildet als Natronsalz mit 3fach-Chlorphosphor zusammengebracht Chlorcumyl und phosphorigsaures Natron. GERHARDT. — *Chlorphosphorsäure* verwandelt cuminsaures Natron in Cuminsäureanhydrid. GERHARDT. — 4. Geht beim Kochen mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* in Insolinsäure über. HOFMANN. — 5. Zerlegt sich bei der trockenen Destillation mit überschüssigem *Aetzbaryt* in kohlensauren Baryt und Cume. GERHARDT u. CAHOURS. — 6. Geht eingenommen unverändert in den Harn über. HOFMANN. — 7. Bildet als Kalisalz mit *Bromcyan* Cumonitril und Bromkalium. CAHOURS. — 8. Bildet als Natronsalz mit *Chloracetyl*, *Chlorbenzoyl* oder *Chlorcumyl* zusammengebracht die entsprechenden Doppelanhydride. GERHARDT.

Verbindungen. Löst sich kaum in kaltem *Wasser*, wenig in kochendem, woraus sie sich beim Erkalten abscheidet. GERHARDT u. CAHOURS, PERSOZ. Löst sich besser in säurehaltigem Wasser, daher man sie nicht durch zu viel Salpetersäure fällen darf. GERHARDT u. CAHOURS.

Löst sich ohne Färbung in *Vitriolöl.* Ist die Säure nicht durch Sublimation und dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, so hält sie noch Oel und röthet sich mit Vitriolöl. GERHARDT u. CAHOURS.

Cuminsäure bildet mit den salzfähigen Basen die *cuminsauren Salze, Cuminates.* Diese sind den benzoesauren Salzen ähnlich. PERSOZ. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien. GERHARDT u. CAHOURS.

Cuminsaures Ammoniak. — Zarte Büschel, die an der Luft, wohl durch Verlust von Ammoniak, matt werden. GERHARDT u. CAHOURS. Zersetzt sich beim Erhitzen zum Theil in Cuminsäure und Ammoniak, während zugleich Cuminamid und Cumonitril gebildet werden. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, oder bei längerem Erhitzen in der Retorte bis fast zum Schmelzen entsteht vorzüglich Cuminamid, bei raschem Destilliren Cumonitril. FIELD.

Cuminsaures Kali. — Undeutliche, zerfliefsliche Krystalle. GERHARDT u. CAHOURS.

Cuminsaurer Baryt. — Man zersetzt kohlensauren Baryt durch Cuminsäure. Die concentrirte und heifs filtrirte Lösung setzt beim Erkalten sogleich perlglänzende Schuppen ab, von welchen jede im Moment des Entstehens die Farben des Spectrums zeigt. Schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in Weingeist und Aether. GERHARDT u. CAHOURS.

	Bei 110° getrocknet.		GERHARDT u. CAHOURS.
Ba	68,6	29,61	29,88
20 C	120	51,82	51,41
11 H	11	4,75	4,81
4 O	32	13,82	13,90
$C^{20}H^{11}BaO^4$	231,6	100,00	100,00

Cuminsaures Kupferoxyd. — Grünliches Pulver, das beim Drücken sehr elektrisch wird. Bleibt bei 250° unverändert, schmilzt bei 260°, bläht sich wenig auf, ohne dass sich davon verflüchtigt. Der Rückstand enthält etwas metallisches Kupfer, Cuminsäure, cuminsaures Kupferoxydul und ein Kupfersalz, welches mit Säuren zerlegt ein halbflüssiges Oel abscheidet, CHIOZZA. Liefert bei der trockenen Destillation Cuminsäure und Cume. KRAUT.

Cuminsaures Silberoxyd. — Salpetersaures Silberoxyd gibt mit cuminsaurem Ammoniak einen weifsen käsigen Niederschlag, der sich am Licht schnell schwärzt. Liefert bei der trockenen Destillation Cuminsäure (von der sich ein Theil in Kohlensäure und Cume zerlegt) und Kohlensäure, und lässt Kohle und Einfach-Kohlensilber, welches letztere auch beim Glühen des Salzes bei Luftzutritt unverändert bleibt.

	Bei 100° getrocknet.		GERHARDT u. CAHOURS. Mittel.
Ag	108,1	39,87	40,06
20 C	120	44,22	44,19
11 H	11	4,05	4,11
4 O	32	11,86	11,64
$C^{20}H^{11}AgO^4$	271,1	100,00	100,00

Hält mit aus Cuminalkohol mittelst Salpetersäure dargestellter Cuminsäure erhalten 39,69 Proc. Ag. KRAUT.

Cuminsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether* und krystallisirt bei deren Verdunsten. GERHARDT u. CAHOURS, PERSOZ. Löst sich in warmem *Eisessig* nach jedem Verhältniss und krystallisirt beim Erkalten heraus. PERSOZ.

Oxycuminsäure.



$$C^{20}H^{12}O^6 = C^{20}H^{12},O^6 ?$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 338; *Ann. Pharm.* 109, 20.

Acide oxycuminique.

Bildung und Darstellung. Man löst Amidocuminsäure in mäfsig concentrirter überschüssiger Salpetersäure und leitet Stickoxydgas

ein, wo sich Stickgas entwickelt und nach lange fortgesetzter Einwirkung Oxycuminsäure erhalten wird.

Eigenschaften. Kleine, gelbbraune Säulen.

			CAHOURS.
20 C	120	66,66	66,18
12 H	12	6,66	6,81
6 O	48	26,68	27,01
$C^{20}H^{12}O^{6}$	180	100,00	100,00

Verhält sich zur Cuminsäure, wie die Glycolsäure (VI, 52) zur Essigsäure.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*.

Verbindet sich mit *Salzbasen* zu theilweise gut krystallisirbaren Verbindungen.

Oxycuminsaures Silberoxyd. — Lässt beim Verbrennen 37,41 Proc. Ag., ist also $C^{20}AgH^{11}O^{6}$, was 37,63 Proc. Ag erfordert.

Oxycuminsäure löst sich besser in *Weingeist,* als in Wasser.

Chlorocumol.



$$C^{20}H^{12}Cl^{2} = C^{20}H^{12},Cl^{2}.$$

CAHOURS (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 345; *J. pr. Chem.* 45, 143; Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 44.
J. P. SIEVEKING. *Dissert. über Cuminol. u. Cymen.* Gött. 1857. Ausz. *Ann. Pharm.* 106, 258; *J. pr. Chem.* 74, 505.
J. TÜTTSCHEFF. *Petersb. Acad. Bull.* Nr. 392; *J. pr. Chem.* 75, 370; Ausz. *Chim. pur.* 1, 268.

Chlorocuminol. Chlorcumol.

Bildung und Darstellung. Fünffachchlorphosphor wirkt lebhaft und schnell auf Cuminol, erhitzt sich und liefert beim Destilliren bei 111° siedende Chlorphosphorsäure und Chlorocumol, während wenig Rückstand bleibt. Man sammelt das zwischen 250 und 265° Uebergehende für sich, wäscht es mit Wasser und verdünnter Kalilauge, bis alle Chlorphosphorsäure zerstört ist, dann wieder mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. CAHOURS. Bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Cuminol wird Kohle ausgeschieden. TÜTTSCHEFF. Erwärmt man das aus gleichen Atomen Fünffachchlorphosphor und Cuminol erhaltene Product nach dem Uebergehen der Chlorphosphorsäure auf 150°, so schwärzt es sich, entwickelt reichlich Hydrochlor und lässt, auf 250 bis 260° weiter erhitzt, kaum Chlorocumol übergehen; daher man besser 5 Th. Fünffachchlorphosphor in eine tubulirte Retorte bringt, mit Hülfe eines durchbohrten Korks ein Glasrohr in den Tubulus einfügt und mit diesem eine Quetschhahnbürette verbindet, aus der man 2 Th. Cuminol in kleinen Portionen zufliefsen lässt. Man erhitzt nach beendigter Einwirkung auf 150°, oder bis fast alle Chlorphosphorsäure übergegangen ist und vermischt den Rückstand mit Wasser, wo sich das Chlorocumol am Boden abscheidet. Dieses wird gesammelt, vom anhängenden Wasser sorgfältig getrennt und für sich destillirt, wobei man das zwischen 250 und 260° Uebergehende, $^{2}/_{5}$ des angewandten Cuminols betragend, für sich auffängt. SIEVEKING.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. CAHOURS. Siedet zwischen 255 und 260°, CAHOURS, bei 255°, unter einiger Zersetzung, Hydrochlor entwickelnd und Kohle lassend, TÜTT-

SCHEFF. Riecht dem Chlorbenzoyl ähnlich, CAHOURS, reizend, nicht unangenehm, SIEVEKING.

			CAHOURS. Mittel.
20 C	120	59,12	60,01
12 H	12	5,92	6,11
2 Cl	71	34,92	34,18
$C^{20}H^{12}Cl^{2}$	203	100,00	100,30

Zersetzungen. 1. Bildet, mit weingeistigem *Ammoniak* im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, Salmiak und dickes gelbes Oel. SIEVEKING. — 2. Scheint durch wässriges *Kali* nicht zersetzt zu werden. CAHOURS. — 3. Gibt mit weingeistigem *Hydrothion-Schwefelkalium* Chlorkalium und klebriges, widrig riechendes Product. CAHOURS. Bildet, in weingeistiger Lösung mit *Hydrothion-Ammoniak* anhaltend behandelt, dunkelrothes, in Aether lösliches Harz. SIEVEKING. — 4. Wird durch frisch gefälltes *Silberoxyd* in Cuminol umgewandelt. TÜTTSCHEFF. — 5. Beim Erhitzen von 2 At. *Natriumalkoholat* mit 1 At. Chlorocumol wird Kochsalz und rothe Flüssigkeit erhalten, die beim Destilliren erst Weingeist, dann bei 170—238° Oel übergehen lässt, welches sich zu 2fach-schwefligsauren Alkalien wie Cuminol verhält. SIEVEKING. — 6. Bildet mit *essigsaurem Silberoxyd* essigsaures, SIEVEKING, mit *benzoesaurem Silberoxyd* benzoesaures Cumoglycol, TÜTTSCHEFF.

Löst sich nicht in *Wasser*. CAHOURS. Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. CAHOURS.

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns $C^{20}H^{12}$.

Essigsaures Cumoglycol.



$$C^{28}H^{18}O^{8} = 2C^{4}H^{3}O^{3},C^{20}H^{12}O^{2}.$$

J. P. SIEVEKING (1857). *Dissertation über Cuminol und Cymen.* Gött. 1857; *Ann. Pharm.* 106, 258; *J. pr. Chem.* 74, 505.

Essigsäure-Cumoläther

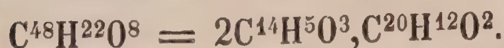
Darstellung. Man vermischt Chlorocumol mit überschüssigem essigsauren Silberoxyd und unterstützt die sogleich eintretende Einwirkung zuletzt durch gelindes Erwärmen. Man behandelt das Product mit Aether, verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand mit wässrigem kohlensauren Natron und lässt aus Aether krystallisiren, wo gelbliche, mit Oel verunreinigte Krystalle erhalten werden.

Eigenschaften. Farblose Krystalle, den Schwalbenschwanzkrystallen des Gips ähnlich. Schmilzt bei mäfsiger Wärme und verbreitet heftigen Geruch nach Essigsäure und nach Cuminol.

			SIEVEKING. Mittel.
28 C	168	67,2	70,7
18 H	18	7,2	7,5
8 O	64	25,6	21,8
$2C^{4}H^{3}O^{3},C^{20}H^{12}O^{2}$	250	100,0	100,0

Gab bei der Analyse zu viel Kohlenstoff wegen Gehalt an Oel.

Benzoesaures Cumoglycol.



$$C^{48}H^{22}O^{8} = 2C^{14}H^{5}O^{3},C^{20}H^{12}O^{2}.$$

J. Tüttscheff (1858). *Petersb. Acad. Bull.* Nr. 392; *J. pr. Chem.* 75, 370.

Zweifach-benzoesaures Cumol.

Bildung und Darstellung. Man mischt in einer Porcellanschale 7 Th. Chlorocumol zu 16 Th. benzoesaurem Silberoxyd, behandelt die gebildete Masse mit Aether, der Chlorsilber zurücklässt, und lässt die entstandene Lösung des benzoesauren Cumoglycols freiwillig verdunsten, wo sich braungelbes, nach einigen Tagen krystallisch erstarrendes Oel ausscheidet. Dieses wird zwischen Papier gepresst, mit wässrigem Ammoniak gewaschen und nacheinander aus Aetherweingeist und aus absolutem Weingeist umkrystallisirt.

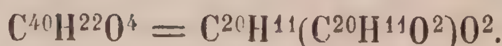
Eigenschaften. Farblose, glänzende Nadeln, die bei 88° schmelzen und beim Erkalten krystallisch erstarren.

			Tüttscheff.
	Nadeln.		Mittel.
48 C	288	77,01	76,94
22 H	22	5,88	5,93
8 O	64	17,11	17,13
$2C^{14}H^{5}O^{3},C^{20}H^{12}O^{2}$	374	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen. — 2. Wird durch kaltes *Vitriolöl* mit dunkelrother Farbe gelöst, beim Kochen schwärzt sich die Lösung. — 3. Wird durch kochende *Salpetersäure* nicht verändert. — 4. Wird nicht durch *Ammoniak* oder durch concentrirtes *Barytwasser* verändert. — 5. Bildet beim Destilliren mit *Aetzkali* benzoesaures Kali und Cuminol.

Löst sich in *Weingeist*, besonders in starkem in der Wärme, und wird durch Wasser gefällt. Löst sich leicht in *Aether, Aceton* und *Chloroform*.

Cumyl.



$$C^{40}H^{22}O^{4} = C^{20}H^{11}(C^{20}H^{11}O^{2})O^{2}.$$

Chiozza (1852). *Compt. rend.* 35, 225; *Ann. Pharm.* 84, 102; *J. pr. Chem.* 57, 178. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 216.

Cumyle.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Cuminol mit Chlorcumyl. Die Reaction geht erst bei hoher Temperatur vor sich, bei welcher die entweichende Salzsäure das Cumyl weiter verändert und braun färbt. — 2. Beim Erhitzen von Cuminolkalium mit Chlorcumyl. — 3. Beim Einwirken von Cuminolkalium auf Chlorbenzoyl entsteht unkrystallisirbares Oel, welches beim Erhitzen mit Kalilauge neben anderen Producten Cumyl bildet.

Darstellung. Man fügt zu frisch (nach VII, 141) bereitetem Cuminolkalium eine äquivalente Menge Chlorcumyl, wo das Gemenge flüs-

sig, dann bei gelindem Erwärmen teigig wird und Chlorkalium abscheidet. Man entfernt den Rest des Chlorcumyls und etwa gebildetes Cuminsäureanhydrid durch Waschen mit schwacher Kalilauge, schüttelt das Gemenge mit Aether, der das Cumyl aufnimmt, decanthirt die ätherische Schicht, trocknet sie über Chlorcalcium und verdunstet den Aether im Wasserbade.

Eigenschaften. Dickflüssiges Oel. Erstarrt beim Erkalten auf —18° in einer Kältemischung zur klaren, nicht krystallischen Masse. Schwerer als Wasser. Riecht sehr schwach bei Mittelwärme, beim Erhitzen angenehm nach Geranien.

			CHIOZZA.	
			a. Mittel.	b.
40 C	240	81,6	80,55	81,5
22 H	22	7,5	7,97	7,8
4 O	32	10,9	11,48	10,7
$C^{40}H^{22}O^{4}$	294	100,0	100,00	100,0

a war nach 2, b nach 3 erhalten.

Zersetzungen. 1. *Entflammt* sich schwierig uud brennt mit rufsender Flamme. — 2. Zersetzt sich beim *Erhitzen* über 300° unter Aufwallen in Cuminsäure und andere, sauerstoffärmere Producte, während Kohle bleibt. — 3. Wird durch kaltes *Vitriolöl* verändert, beim Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure geschwärzt. — 4. Löst sich in rauchender *Salpetersäure* ohne Entwicklung rother Dämpfe, durch Wasserzusatz wird gelbes, neutrales Weichharz gefällt, dem sich beim Erkalten des Gemenges Cuminsäure-Flocken beimengen. — 5. Wird bei gelindem Erwärmen mit Stücken *Aetzkali* in Cuminol und cuminsaures Kali zerlegt. Ebenso wirkt weingeistiges Kali. Wird durch wässriges Kali ebenfalls, doch langsamer verändert, beim Kochen damit in ein Oel verwandelt, welches 81,6 Proc. C und 8,6 Proc. H hält.

Löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist.*

Cuminvinester.



$$C^{24}H^{16}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{20}H^{11}O^{3}.$$

GERHARDT u. CAHOURS (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 77.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 348.

Ether cuminique. Cuminsäure-Aether.

Bildung und Darstellung. 1. Man sättigt die Lösung der Cuminsäure in absolutem Weingeist mit Salzsäuregas, treibt im Wasserbade Chlorvinafer und überschüssigen Weingeist aus, destillirt den Ester ab, wäscht das Destillat mit kohlensaurem Natron und rectificirt es über Bleioxyd. GERHARDT u. CAHOURS. — 2. Chlorcumyl erwärmt sich mit starkem Weingeist und scheidet auf Wasserzusatz Cuminvinester ab. CAHOURS.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Leichter als Wasser. Kocht bei 240°. Dampfdichte = 6,65. Riecht sehr angenehm nach Reinetten.

			Gerhardt u. Cahours.
			Mittel.
24 C	144	75,00	74,45
16 H	16	8,33	8,65
4 O	32	16,67	16,90
$C^4H^5O,C^{20}H^{11}O^3$	192	100,00	100,00

	Maafs.	Dichte.
C-Dampf	24	9,9840
H-Gas	16	1,1088
O-Gas	2	2,2186
Esterdampf	2	13,3114
	1	6,6557

Zersetzungen. Der Dampf entflammt sich leicht und brennt mit bläulicher Flamme. — Gibt beim Erhitzen mit Kali Weingeist und cuminsaures Kali. Gerhardt u. Cahours.

Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich nach jedem Verhältniss in *Weingeist* und in den *Aetherarten*. Gerhardt u. Cahours.

Essig-Cuminsäure-Anhydrid.



$$C^{24}H^{14}O^6 = C^4H^3O^3,C^{20}H^{11}O^3.$$

Gerhardt (1852). *Compt. rend.* 34, 904; *Ann. Pharm.* 83, 114. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 304; *Ann. Pharm.* 87, 82.

Cuminate acètique. Acètate cuminique. Wasserfreie Cumin-Essigsäure.

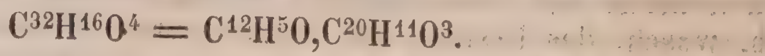
Wird wie das Benzoe-Essigsäure-Anhydrid (VI, 75) aus cuminsaurem Natron und Chloracetyl erhalten.

Eigenschaften. Neutrales, angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel. Schwerer als Wasser.

			Cahours.
24 C	144	69,90	70,14
14 H	14	6,80	6,93
6 O	48	23,30	22,93
$C^4H^3O^3,C^{20}H^{11}O^3$	206	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird in *feuchtem* Zustande schnell sauer, scheidet Cuminsäureblättchen aus und entwickelt Essigsäuregeruch. — 2. Zersetzt sich beim *Destilliren* in Essigsäureanhydrid und in Cuminsäureanhydrid. — 3. Wird durch *Alkalien* zu einem Gemenge von cuminsaurem und essigsaurem Salz.

Cuminsaure Carbolsäure.



$$C^{32}H^{16}O^4 = C^{12}H^5O,C^{20}H^{11}O^3.$$

Williamson u. Scrugham. *Phil. Mag.* 7, 370; *Chem. Gaz.* 1854, 193; *Ann. Pharm.* 92, 316; *J. pr. Chem.* 62, 365; *Pharm. Centr.* 1854, 506; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 491.

Kraut. *Dissertation.* Gött. 1854. — *N. Br. Arch.* 96, 272.

Cuminsaures Phenyl. Cumyl-Phänyl.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Chlorcumyl auf carbolsaures Kali. WILLIAMSON u. SCRUGHAM. — 2. Bei der trocknen Destillation der Cumin-Salicylsäure, oder eines Gemenges von Chlorcumyl und salicylsaurem Natron nach gleichen Atomen. KRAUT.

Darstellung. Man erwärmt 16 Th. salicylsaures Natron mit $18^1/_4$ Th. Chlorcumyl in einer Retorte anfangs gelinde, bis das Gemenge teigig geworden und der Geruch nach Chlorcumyl verschwunden ist, dann stärker, so lange Oel übergeht. Das Destillat wird mit verdünntem wässrigen Aetzkali zum Sieden erhitzt, wo sich Carbolsäure und Salicylsäure im Aetzkali lösen und sich cuminsaure Carbolsäure beim Erkalten als Krystallmasse ausscheidet, die durch Waschen, Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. KRAUT.

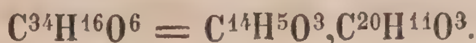
Eigenschaften. Lange, weifse Nadeln, die bei 57 bis 58° schmelzen. Unzersetzt destillirbar. Riecht angenehm, der benzoesauren Carbolsäure ähnlich, besonders beim Erwärmen.

			KRAUT. Mittel.
32 C	192	80,00	80,58
16 H	16	6,60	6,87
4 O	32	13,40	12,55
$C^{12}H^5O,C^{20}H^{11}O^3$	240	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen eines Gemenges von cuminsaurer Carbolsäure und *Natronsalpeter* mit *Vitriolöl* bildet sich Binitrocuminsäure (wohl neben Nitrocuminsäure). KRAUT. — 2. Wird durch *Vitriolöl* in Cuminsäure und Carbolschwefelsäure zerlegt. KRAUT. — 3. Wird nicht durch wässriges, aber durch *weingeistiges Kali* zerlegt und bildet cuminsaures und carbolsaures Kali. KRAUT.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich leicht in heifsem *Weingeist* und in *Aether*.

Benzoe-Cuminsäure-Anhydrid.



$$C^{34}H^{16}O^6 = C^{14}H^5O^3,C^{20}H^{11}O^3.$$

GERHARDT (1852). *Ann. Pharm.* 82, 114. — *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 285; *Ann. Pharm.* 87, 79.

Acide benzo-cuminique anhydre. Cuminate de benzoïle. Benzoate de cumyle. Wasserfreie Benzoesäure-Cuminsäure.

Darstellung. Man erhitzt in einem Kolben 20 Th. getrocknetes, cuminsaures Natron mit 15 Th. Chlorbenzoyl bis zum Verschwinden des Geruchs und lässt erkalten. Es wird dicker, fast farbloser Syrup erhalten, den man zum Auflösen des Kochsalzes mit Wasser erwärmt, wobei sich das Benzoecuminsäureanhydrid als Oel am Boden sammelt. Dieses wird mit wässrigem kohlensauren Natron, dann mit Wasser gewaschen, nach dem Abgiefsen des Wassers in Aether gelöst und gelinde bis zum Verdunsten des Aethers und anhängenden Wassers erwärmt.

Eigenschaften. Dickes, fast farbloses Oel. Geruchlos. Spec. Gew. 1,115 bei 23°. Scheint sich beim Erhitzen in offenem Gefäfs unzersetzt zu verflüchtigen und bildet stark beifsende Dämpfe.

			GERHARDT.
34 C	204	76,12	75,89
16 H	16	5,97	6,18
6 O	48	17,91	17,93
$C^{14}H^5O^3,C^{20}H^{10}O^3$	268	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird beim Aufbewahren im *feuchten* Zustande sauer. — 2. Lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern liefert im Retortenhalse erstarrendes, saures, butterartiges Destillat. — 3. Wird durch *Ammoniak* in Benzamid oder benzoesaures Ammoniak und in Cuminamid verwandelt. — 4. Wird durch *Alkalien* zu einem Gemenge von benzoesaurem und cuminsaurem Salz.

Cumosalicyl.



$$C^{34}H^{16}O^6 = C^{14}H^5O^3,C^{20}H^{11}O^3.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 44, 1252; *Ann. Pharm.* 104, 109. — Ausführlich *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 197; *Ann. Pharm.* 108, 317.

Cumosalicyle.

Bildung und Darstellung. Chlorcumyl wirkt in der Kälte nicht auf salicylige Säure, beim Erwärmen wird reichlich Hydrochlor entwickelt und festes Cumosalicyl gebildet, das durch Pressen zwischen Fliefspapier, Waschen mit warmer Kalilauge und kochendem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Weingeist gereinigt wird.

Eigenschaften. Farblose, glänzende, zerreibliche Säulen. Schmilzt in der Wärme zum klaren, beim Erkalten erstarrenden Oel.

			CAHOURS.
34 C	204	76,1	75,79
16 H	16	5,9	5,97
6 O	48	18,0	18,24
$C^{14}H^5O^3,C^{20}H^{11}O^3$	268	100,0	100,00

Wird durch *Brom, Chlor* und durch *rauchende Salpetersäure* unter Bildung krystallisirbarer Producte angegriffen. — Wird durch festes *Aetzkali* oder durch Kalilauge weder in der Kälte, noch beim Erhitzen verändert.

Löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem *Wasser*.

Löst sich in *Weingeist*, besonders beim Erwärmen. Löst sich leicht in *Aether*.

Cuminsaure Methylsalicylsäure.



$$C^{36}H^{18}O^8 = C^2H^3O,C^{20}H^{11}O^3,C^{14}H^4O^4.$$

GERHARDT (1854). *Compt. rend.* 38, 32; *Ann. Pharm.* 89, 362; *Chem. Centr.* 1854, 131; *Traité* 3, 327.

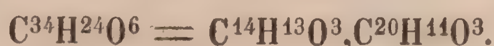
Cuminate de methyl-salicyle.

Durch Erhitzen von Chlorcumyl mit Methylsalicylsäure wird zähes Oel erhalten, welches, mit Aether versetzt, beim Verdunsten desselben krystallisirt.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in sehr glänzenden Blättchen, aus Aether bei freiwilligem Verdunsten in schiefen, dicken Säulen. Scheidet sich aus heifs gesättigter weingeistiger Lösung beim Erkalten als lange flüssig bleibendes Oel.

Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich wenig in kaltem *Weingeist*. Löst sich sehr leicht in *Aether*.

Oenanthyl-Cuminsäure-Anhydrid.



$$C^{34}H^{24}O^{6} = C^{14}H^{13}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}.$$

CHIOZZA u. MALERBA. *Ann. Pharm.* 61, 102; *Chem. Centr.* 1854, 793; *J. pr. Chem.* 64, 32.

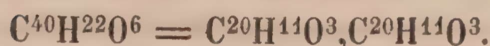
Cumyl-Oenanthylat. Wasserfreie Cumylsäure-Oenanthylsäure. Oenanthylate de cumyle.

Wird durch Einwirkung von Chlorcumyl auf önanthylsaures Kali erhalten.

Farbloses Oel, in der Kälte schwach nach Aepfeln etwas gewürzhaft riechend. Leichter als Wasser. Schwerer als Wasser. CHIOZZA u. MALERBA, (*Gerhardt*, *Traité* 3, 601). Gibt beim Erhitzen die Athmungswerkzeuge reizenden Dampf.

			CHIOZZA u. MALERBA.
34 C	204	73,91	74,0
24 H	24	8,69	8,2
6 O	48	17,40	17,8
$C^{14}H^{13}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}$	276	100,00	100,0

Cuminsäureanhydrid.



$$C^{40}H^{22}O^{6} = C^{20}H^{11}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}.$$

GERHARDT (1852). *Compt. rend.* 34, 904; *Ann. Pharm.* 83, 114. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 304; *Ann. Pharm.* 87, 77.

Acide cuminique anhydre. Cuminate cuminique. Wasserfreie Cuminsäure.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Chlorcumyl auf cuminsaures Natron. — 2. Beim Einwirken von Chlorphosphorsäure auf cuminsaures Natron. — 3. Essigcuminsäureanhydrid zerfällt beim Destilliren in Essigsäureanhydrid und in Cuminsäureanhydrid.

Darstellung. Wird wie das Benzoecuminsäureanhydrid (VII, 151) erhalten. Die Lösung in Aether ist meistens milchig von Gehalt an Kochsalz, das man durch Verdunsten der Aetherlösung und nochmaliges Behandeln des Rückstandes mit Aether ungelöst lässt.

Eigenschaften. Dickflüssiges, kaum gefärbtes Oel, das mit der Zeit krystallisch erstarrt. Geschmacklos. Riecht schwach nach den Estern fetter Säuren. Neutral.

			Gerhardt. Oel.	Gerhardt. Erstarrte Masse.
40 C	240	77,42	77,43	77,35
22 H	22	7,10	7,15	7,17
6 O	48	15,48	15,42	15,58
$C^{20}H^{11}O^3,C^{20}H^{11}O^3$	310	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. Erfüllt sich an *feuchter Luft* mit glänzenden Blättchen von Cuminsäure und wird endlich ganz in diese verwandelt. — Wird in wässrigem *Ammoniak* allmählich zu festem Cuminamid.

Cuminursäure.



$C^{24}NH^{15}O^6 = C^{24}AdH^{13}O^2,O^4$.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 356; *Ann. Pharm.* 109, 31.

Acide cuminurique.

Bildung und Darstellung. — Lässt man Leimsüfs-Silberoxyd auf Chlorcumyl einwirken, so entsteht Chlorsilber und in warmem Weingeist lösliche Cuminursäure, die beim Erkalten oder bei langsamem Verdunsten in gelbbraunen Säulen anschiefst, die durch Pressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden.

			Cahours.
24 C	144	65,15	64,91
N	14	6,33	
15 H	15	6,78	6,65
6 O	48	21,74	
$C^{24}NH^{15}O^6$	221	100,00	

Verhält sich zur Cuminsäure, wie die Hippursäure zur Benzoesäure.

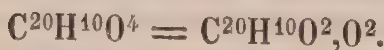
Wird durch Kochen mit *Salzsäure* unter Aufnahme von Wasser in Cuminsäure und salzsaures Leimsüfs zerlegt.

Cuminursaures Silberoxyd enthält 32,61 Proc. Ag. ($C^{24}AgNH^{14}O^6$ = 32,92 Proc.)

Cuminsäure löst sich in *Weingeist,* besonders in warmem.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{10}O^2$.

Sassafras-Campher.



$C^{20}H^{10}O^4 = C^{20}H^{10}O^2,O^2$.

Binder (1821). *Repert.* 11, 346.
Saint-Evre. *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 107; *J. pr. Chem.* 34, 372; *Ausz. Compt. rend.* 18, 735; *N. J. Pharm.* 10, 314.

Im Sassafrasöl. — Man erkältet rectificirtes Sassafrasöl mittelst künstlicher Kältemischung, sammelt die nach einigen Stunden aus dem trüben Oel sich abscheidenden Krystalle, presst sie zwischen Papier, schmilzt sie und lässt mittelst Kältemischung wieder krystallisiren. Saint-Evre.

Weifse harte, geschoben 4seitige oder unregelmäfsig 6seitige, mit 2 Flächen zugeschärfte, an der Zuschärfungskante etwas abgestumpfte Säulen. Knistert beim Zerdrücken. Spec. Gew. 1,245 bei 6°, 1,11 im geschmolzenen Zustande bei 12°,5. Schmilzt noch nicht bei 5° aber unter 17°; erstarrt bei 7°,5. BINDER. — Dampfdichte = 5,85. ST.-EVRE. — Riecht nach Sassafras, schmeckt erst süfslich erwärmend, hinterher brennend. BINDER.

			St.-Evre.		
20 C	120	74,07	73,86	73,94	73,83
10 H	10	6,17	6,61	6,24	6,29
4 O	32	19,76	19,53	19,82	19,88
$C^{20}H^{10}O^4$	162	100,00	100,00	100,00	100,00

	Maafs	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	10	0,6930
O-Gas	2	2,2186
Campher-Dampf	2	11,2316
	1	5,6158

Verändert sich rasch an der *Luft*. ST.-EVRE. — Brennt beim *Entzünden* mit stark rufsender Flamme. — Färbt sich mit *Salpetersäure* gelb, löst sich darin mit rothbrauner Farbe und verwandelt sich theilweis in zähes braunes Harz. — Rauchendes *Vitriolöl* scheidet unter Entwicklung von schwefliger Säure und Aufschäumen schwammige Kohle aus. BINDER.

Löst sich wenig in *Wasser* und *Weingeist* von 0,85 spec. Gew., leicht in *absolutem Weingeist*, nicht in erwärmtem *wässrigem Kali*, in *Salzsäure* und *Essigsäure*. BINDER.

Anhang zu Sassafrascampher.

Sassafrasöl.

BINDER. (1821). *Repert.* 11, 346.
BONASTRE. *J. Pharm.* 14, 645; Ausz. *J. chim. méd.* 4, 484; *N. Tr.* 19, 1, 210.
SAINT-EVRE, *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 107; *J. pr. Chem.* 34, 372; Ausz. *Compt. rend.* 18. 735; *N. J. Pharm.* 10, 314.
ZELLER. *Stud. über aether. Oele*, 1850.

Essence de Sassafras.

Vorkommen u. Darstellung. Im Wurzelholz und der Wurzelrinde von *Laurus sassafras* L. — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser und sammelt das im wässrigen Destillat untersinkende Oel. — Käufliches Sassafrasöl ist häufig verfälscht a) mit *Lavendelöl:* ist dann specifisch leichter als reines Oel; b) mit *Terpenthinöl:* dieses geht beim Destilliren zuerst über und schwimmt auf dem Destillat; c) mit *Nelkenöl:* dieses bleibt beim Destilliren des Oels mit Kali zurück. BONASTRE.

Eigenschaften. Gelb, ST.-EVRE, blassbräunlich bis röthlichgelb, ZELLER. — Spec. Gew. 1,09 bei 10° SAINT-EVRE, 1,07--1,09 ZELLER. — Beginnt bei 115° zu sieden, Siedpunct steigt bis 228°, ist dann ziemlich constant. ST.-EVRE. — Riecht fenchelartig, schmeckt scharf, ST.-EVRE, feurig, BONASTRE. — Ist neutral. ZELLER.

	Saint-Evre.
C	72,19
H	6,40
O	21,41
	100,00

Die Analyse entspricht der Formel $C^{18}H^{10}O^2$, aber Sassafrasöl ist ein Gemenge, St.-Evre, von 2 Oelen, von denen eines schwerer, das andere leichter als Wasser ist, Bonastre.

Zersetzungen. 1. Scheidet beim *Aufbewahren* oder *Erkälten* krystallischen Sassafrascampher ab. Binder, Saint-Evre. — 2. Hinterlässt beim *Destilliren* braungelben Rückstand. Saint-Evre. — 3. Liefert beim Destilliren durch *rothglühende Röhren* oder über *erhitzten Natronkalk* Naphtalin und Carbolsäure. Saint-Evre. — 4. Wird mit *Chlor* gesättigt, undurchsichtig milchig, dickflüssig. Bonastre. Entwickelt Salzsäuregas und verwandelt sich in zähe, gemeinen Campher enthaltende Masse. Faltin. (*Ann. Pharm.* 87, 376). — 5. Erleidet mit *Brom* gemengt heftige Zersetzung in festes Brom-Sassafrasöl und entweichendes Hydrobrom. Saint-Evre. — 6. Färbt sich mit *Iod* gelbbraun, ohne dickflüssig zu werden. Zeller. — 7. Färbt sich mit kalter *Salpetersäure* allmählich fleischroth, Bonastre, rothbraun unter schwacher Wärmeentwicklung, Zeller, mit heifser Salpetersäure, roth Daryk; bildet mit schwacher Salpetersäure erwärmt Kleesäure, Daryk, Saint-Evre, mit mäfsig concentrirter sprödes, brüchiges Harz, Zeller, entflammt sich leicht mit *rauchender Salpetersäure*, Saint-Evre, unter Zurücklassung eines braunen Harzes. Hasse. (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422). — 8. Verwandelt sich, oft unter Entzünden, mit *Vitriolöl* in rothes, saures, mit Kohle gemengtes Harz. Saint-Evre. Färbt sich mit $^1/_2$ Th. Vitriolöl grünlich gelbbraun. Zeller. — 9. Bildet beim Sättigen mit *schwefliger Säure* sich grün, später orangegelb färbend, Wärme entwickelnd, unter Abscheidung von Schwefel, ein in der Ruhe in zwei Schichten sich trennendes Gemenge, deren obere unverändertes Oel, deren untere ein bei 235° siedendes, der Formel $C^{10}H^{10}O^3$ entsprechendes Oel ist. Bei fortwährendem Einleiten von schwefliger Säure bildet sich schwefelhaltiges, der Formel $C^{20}H^{20}O^2S$ entsprechendes Oel. Saint-Evre. — 10. Wird von *wasserfreier Phosphorsäure* nicht verändert. — 11. Verwandelt sich beim Destilliren mit *Fünffach-Chlorphosphor* unter heftiger Salzsäureentwicklung in Chlor-Sassafrasöl. — 12. Wird von *Kalium* nicht verändert. — 13. Liefert beim Sättigen mit *Ammoniak* voluminöse Säulen, 73,17 Proc. C, 6,18 H, 20,65 O haltend. Saint-Evre. Erkältetes Sassafrasöl trübt sich durch Ammoniak, wird dickflüssig aber nicht krystallisch. Bonastre. — 14. Wird durch *saures chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* nicht verändert, Saint-Evre, gelbbraun, harzige Flocken abscheidend. Zeller. — 15. Wird von *Chlorzink* nicht verändert. Saint-Evre.

Verbindungen. Löst sich in 4—5 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew., wenig in wässrigen *Alkalien*. Zeller, Bonastre.

Sauerstoffkern $C^{20}H^8O^4$.

Pyroxanthin.



$C^{20}H^8O^4$?

Scanlan (1835). *Phil. Mag. J.* 3. Ser. 41, 395; auch *J. pr. Chem.* 7, 94.
Apjohn u. Gregory. *Proc. of the Roy. Irish. Acad.* 1836, 33; auch *J. pr. Chem.* 13, 70.
Schweizer. *J. pr. Chem.* 44, 129.

Eblanin, Scanlan. — Von Pasch und gleichzeitig von Scanlan 1835 entdeckt, nach dem Wohnort des Letzteren (Dublin, lat. Eblana) benannt.

Bildung. 1. Beim Erhitzen des Niederschlages, den Kalk im rohen Holzgeist hervorbringt. Pasch. — 2. Beim Erhitzen des mit Kalk gesättigten flüchtigsten Theils vom rohen Holzgeist. Scanlan, Apjohn u. Gregory. — 3. Beim Einwirken von Kali auf das im rohen Holzessig enthaltene Pyroxanthogen. Schweizer.

Darstellung. 1. Man destillirt rohen Holzgeist, bis 15 Proc. übergegangen sind, sättigt das Essigsäure enthaltende Destillat mit Kalk,

destillirt es wieder, entzieht dem trocknen, dunkelgefärbten, aus Kalk, essigsaurem Kalk, braunem Harz und Pyroxanthin bestehenden Rückstand die beiden ersteren durch Salzsäure, kocht ihn dann wiederholt mit Weingeist aus, wobei die ersten Auszüge fast nur braunes, pechartig riechendes Harz, die späteren vorzüglich Pyroxanthin aufnehmen, verdunstet die letzteren Auszüge und krystallisirt die sich hierbei ausscheidenden Krystalle aus Weingeist um. APJOHN u. GREGORY. — 2. Man destillirt den flüchtigsten Theil vom rohen Holzessig (aus Eschenholz) im Wasserbade, bis das Destillat sich kaum noch entzünden lässt, und destillirt den Rückstand für sich über freiem Feuer, bis nur noch Essigsäure enthaltendes Wasser übergeht. Dieses zweite Destillat übersättigt man mit Kali, wäscht die dabei sich abscheidenden pomeranzengelben Flocken auf einem Filter erst mit Wasser, dann wiederholt mit wenig heifsem Weingeist, um ihnen das besonders zuletzt beim Sättigen mit niedergefallene Harz zu entziehen, löst sie in kochendem Weingeist und krystallisirt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle aus Weingeist um. — Man erhält schwer zu reinigende Krystalle des Pyroxanthins, wenn man dem durch Kali erzeugten flockigen Niederschlag nicht erst durch kleine Mengen heifsen Weingeists den gröfsten Theil des anhängenden Harzes entzieht, sondern sie gleich aus Weingeist krystallisirt. SCHWEIZER.

Eigenschaften. Lange, gelbe Nadeln, die bei 134° im Luftstrom zu sublimiren anfangen, bei 144° schmelzen und beim Erkalten krystallisch erstarren. APJOHN u. GREGORY.

			APJOHN.	GREGORY.
20 C	120	75,00	74,1	74,3
8 H	8	5,00	6,1	5,5
4 O	32	20,00	19,8	20,2
$C^{20}H^8O^4$	160	100,00	100,0	100,0

$C^{21}H^9O^4$ nach GREGORY, $C^{24}H^{10}O^4$ nach GMELIN.

Zersetzungen. 1. Wird beim Erhitzen bei Luftabschluss zersetzt. — 2. Wird durch trocknes *Chlorgas* bei 80 bis 100° theilweis in schwarzbraunes Harz unter Salzsäureentwicklung zersetzt. — 3. Wird durch *rauchende Salpetersäure* unter heftiger Reaction in eine beim Erhitzen verpuffende Substanz und Kleesäure umgewandelt. — Löst sich in concentrirter Salpetersäure ohne Gasentwicklung; die Lösung scheidet auf Wasserzusatz einen braungelben, getrocknet beim Erhitzen verpuffenden, in Kali löslichen und aus dieser Lösung nicht wieder durch Essigsäure fällbaren Körper aus. — 4. Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* rothbraun, dann schwarzbraun und scheidet endlich schwarzbraune Flocken ab. — Mit gleichviel Wasser gemengtes Vitriolöl löst Pyroxanthin schon bei mäfsigem Erhitzen mit schön purpurrother Farbe; die Lösung scheidet nach einigen Tagen schwarzbraune Flocken aus, lässt aber, so lange sie noch purpurroth ist, auf Wasserzusatz unverändertes Pyroxanthin niederfallen. — 5. Löst sich in *concentrirter Salzsäure* mit herrlich purpurrother Farbe. Die frische Lösung scheidet auf Wasserzusatz unverändertes Pyroxanthin aus, verliert aber nach einiger Zeit, besonders an der Luft, ihre Farbe, schwarzbraune Flocken ausscheidend. APJOHN u. GREGORY.

Verbindungen. Pyroxanthin löst sich nicht in *Wasser*, wenig in *wässrigem Kali* und *Ammoniak*.

Löst sich in *Eisessig*, durch Wasser in Flocken fällbar.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*, krystallisirt aus heifsen concentrirten Lösungen beim Erkalten und wird durch Wasser daraus gefällt. APJOHN u. GREGORY.

Anhang zu Pyroxanthin.

Pyroxanthogen.

SCHWEIZER (1848). *J. pr. Chem.* 44, 129.

Vorkommen und Gewinnung. Im rohen Holzessig. — Man destillirt von diesem zuerst Holzgeist ab, dann den Rückstand für sich, so lange noch essigsäurehaltiges Wasser übergeht, lässt dieses zweite Destillat mit Aether gemengt unter öfterem Schütteln 24 Stunden lang stehen, destillirt die aufschwimmende, abgegossene Aetherschicht, versetzt den Rückstand mit Wasser, wäscht das dabei sich ausscheidende schwere, bräunliche Oel wiederholt mit Wasser und destillirt es mehrere Male mit Wasser.

Eigenschaften. Wasserhell bis gelblich, schwerer als Wasser, erstarrt bei —28° zu weifser, fettartiger Masse, riecht unangenehm nach geräucherten Fischen, schmeckt stark beifsend.

Ist wahrscheinlich ein Gemenge. SCHWEIZER.

Zersetzungen. 1. Färbt sich am *Licht* und an der *Luft* dunkler. — 2. Gibt beim *Erhitzen* dunkles Destillat und lässt dunkelgelben, zuletzt schwarzen, harzigen Rückstand. — 4. Zersetzt sich, in Wasser oder Weingeist gelöst, mit *Kali*, *Kalk*, *Baryt* (in der Wärme auch mit *kohlensaurem Kali* und *Ammoniak*) 1. in niederfallendes Pyroxanthin, 2. in rothbraunes, leicht schmelzbares, in Wasser unlösliches, in wässrigem Kali schwierig, in Weingeist und Aether leicht lösliches Harz, 3. in weiches, nach Kreosot riechendes Harz, durch Vitriolöl aus der Lösung fällbar, 4. in gelbliches Oel, das durch Aether der Lösung entzogen werden kann, dem Pyroxanthogen ähnelt, aber mit Kali kein Pyroxanthin mehr erzeugt, und 5. in eine eigenthümliche Säure. — 4. Reducirt aus *Quecksilberoxydulsalzen* Quecksilber. — 5. Fällt, in Weingeist gelöst, weingeistiges *essigsaures Bleioxyd* erst auf Zusatz von Ammoniak in dicken, weifsen Flocken.

Verbindungen. Löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem *Wasser*, leicht in *Holzgeist*, *Weingeist*, *Aether*. SCHWEIZER.

Bromkern $C^{20}BrH^{11}$.

Bromcuminol.



$$C^{20}BrH^{11}O^2 = C^{20}BrH^{11},O^2.$$

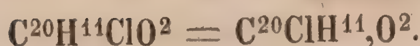
GERHARDT u. CAHOURS. (1841) *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 86.

Bromo-cuminol. Hydrure de bromocumyle.

Trockenes Brom wirkt auf Cuminol wie Chlor und bildet Bromcuminol als schweres Oel, welches mit Wasser leicht in Cuminsäure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. — Die Lösung des Cuminol-2fach-schwefligsauren Natrons in Wasser wird durch Brom unter Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung von Cuminol zerlegt, das durch überschüssiges Brom zur krystallischen, leicht schmelzbaren Substanz wird, die sich mit 2fach-schwefligsauren Salzen verbindet und wahrscheinlich Cumylbromür (Bromcuminol?) ist. BERTAGNINI. (*Ann. Pharm.* 87, 277).

Chlorkern $C^{20}ClH^{11}$.

Chlorcumyl.



$C^{20}H^{11}ClO^{2} = C^{20}ClH^{11},O^{2}$.

CAHOURS (1841). *Compt. rend.* 22, 846; *Ann. Pharm.* 60, 254. — *Compt. rend.* 25, 724. — *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 347; *J. pr. Chem.* 45, 144; Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 45.

Cumylchlorid. Cumylchlorür.

Bildung und Darstellung. Fünffach-Chlorphosphor wirkt noch unter 60° auf Cuminsäure, entwickelt reichlich Hydrochlor und bildet ein Gemenge von Chlorphosphorsäure und Chlorcumyl. Man rectificirt dieses, fängt das zwischen 250 und 260° Uebergehende für sich auf, wäscht es mit kaltem Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt es. CAHOURS. — Chlorphosphorsäure bildet mit 3 At. cuminsauren Natrons Chlorcumyl. — Dreifachchlorphosphor wirkt bei Mittelwärme auf cuminsaures Alkali, bildet Chlorcumyl und phosphorigsaures Alkali, welches letztere leicht auf das Chlorcumyl verändernd einwirkt, so dass sich dem Destillat phosphorhaltige Substanzen beimengen. GERHARDT. (*Ann. Pharm.* 87, 64.)

Eigenschaften. Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. bei 15°. Kocht zwischen 256 und 258°.

			CAHOURS. Mittel.
20 C	120	65,79	65,75
11 H	11	6,03	6,17
Cl	35,5	19,41	19,71
2 O	16	8,77	8,37
$C^{20}ClH^{11}O^{2}$	182,5	100,00	100,00

Isomer mit Chlorcuminol.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich an feuchter Luft in Salzsäure und Cuminsäure. — 2. Bildet beim Kochen mit *Kalilauge* rasch dieselben Producte. — 3. Wird durch trockenes *Ammoniakgas*, CAHOURS, und durch *kohlensaures Ammoniak*, GERHARDT u. CHIOZZA (VII, 166), in Cuminamid verwandelt. — 4. Erhitzt sich stark mit *Weingeist*, Wasser scheidet Cuminvinester als leichtes Oel ab.

Bildet mit *Leimsüfs-Silberoxyd* Cuminursäure, CAHOURS (VII, 154), mit *carbolsaurem Kali* Cumin-Carbolsäure, WILLIAMSON u. SCRUGHAM (VII, 150), mit *Anilin* Cumanilid, CAHOURS (VII, 170), mit *Sulfophenylamid* Cumylsulfophenylamid (VII, 170), bei stärkerem Erhitzen Cumonitril und Carbolschwefelsäure, mit *Benzoylsulfophenylargentamid* Cumylbenzoylsulfophenylamid (VII, 172), GERHARDT u. CHIOZZA. Bildet mit *salicyliger Säure* Cumosalicyl, CAHOURS (VII, 152), mit *salicylsaurem Natron* Cuminsalicylsäureanhydrid, beim Destilliren cuminsaure Carbolsäure, KRAUT (VII, 150), mit *Salicylamid* Cuminsalicylamid, GERHARDT u. CHIOZZA (VII, 172), mit *önanthylsaurem Kali* Oenanthylcuminsäureanhydrid, CHIOZZA u. MALERBA (VII, 153), mit Nitranisidin dem Benzonitranisidid (VI, 212) entsprechendes, mit *Nitrocumidin*

krystallisirbares Product, CAHOURS (VI, 706), mit *Cuminolkalium* Cumyl, CHIOZZA (VII, 148), mit *cuminsaurem Kali* Cuminsäureanhydrid GERHARDT (VII, 153), mit *Nelkensäure* Cumeugenyl, CAHOURS, mit *Piperidin* Cumylpiperid, CAHOURS.

Chlorcuminol.



$$C^{20}ClH^{11}O^2 = C^{20}ClH^{11},O^2.$$

GERHARDT u. CAHOURS (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 82.

Chlorocuminol. Hydrure de chlorocumyle.

Darstellung. Man leitet trocknes Chlorgas im Tageslichte durch über Chlorcalcium getrocknetes Cuminol, wo es unter Entwicklung von Hydrochlor verschluckt wird. Die Flüssigkeit erhitzt sich, wird roth, entfärbt sich dann allmählich und ist nach einigen Stunden mit Chlor gesättigt, worauf man überschüssiges Chlor und Salzsäure durch Kohlensäure austreibt und das Product vor Luft und Feuchtigkeit geschützt bewahrt.

Eigenschaften. Gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Riecht sehr stark, vom Cuminol verschieden.

			GERHARDT u. CAHOURS. Mittel.
20 C	120	65,79	64,64
11 H	11	6,03	6,54
Cl	35,5	19,41	22,18
2 O	16	8,77	6,64
$C^{20}H^{11}ClO^2$	172,5	100,00	100,00

Isomer mit Chlorcumyl (VII, 159).

Hielt nach GERHARDT u. CAHOURS Hydrochlor verschluckt und gab desshalb zu wenig C, zu viel H und Cl.

Zersetzungen. 1. Wird durch feuchte Luft in Salzsäure und Cuminsäure zersetzt. Hält sich selbst in verschlossenen Flaschen nicht gut, röthet und trübt sich unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen, vielleicht findet dabei eine freiwillige Zersetzung statt, ohne Zutritt feuchter Luft. — 2. Zerfällt beim *Destilliren* in Salzsäure, Kohle und ein besonderes flüchtiges Oel. — 3. Löst sich beim Kochen mit *Kalilauge* nach einigen Augenblicken völlig als Chlorkalium und cuminsaures Kali auf. — 4. *Vitriolöl* löst Chlorcuminol unter Entwicklung von Salzsäure mit karmesinrother Farbe, die Lösung scheidet an feuchter Luft bald Krystalle von Cuminsäure ab. — 5. Leitet man trocknes *Ammoniakgas* durch Chlorcuminol, so verdickt es sich und verstopft die Röhre; ist das Chlorcuminol in absolutem Weingeist gelöst, so setzt sich sogleich viel Salmiak ab, und aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet Wasser ein chlorhaltiges Oel, welches mit Kali Cuminsäure, beim Erhitzen für sich Salzsäure, Kohle und ein besonderes flüchtiges Oel liefert. Also scheint Ammoniak blofs auf die durch Aufbewahren gebildete Salzsäure, nicht auf das Chlorcuminol zu wirken. — 6. Bildet mit absolutem *Weingeist* keinen Cuminvinester.

Chlorkern $C^{20}Cl^2H^{10}$.

Chlornicen.



$C^{20}Cl^2H^{10}$.

St.-Evre (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 495; auch *Ann. Pharm.* 70, 263; auch *J. pr. Chem.* 46, 458.

Nicène monochloré.

Bildung und Darstellung. Man destillirt Chlornicensäure (V, 649) ($C^{12}ClH^5O^4$) mit überschüssigem Baryt oder Kalk. $2C^{12}ClH^5O^4 = C^{20}Cl^2H^{10} + 4CO^2$. Zuerst geht das Chlornicen als braungelbe Flüssigkeit über, dann Paranicen $C^{10}H^6$ oder $C^{20}H^{12}$ in gelben Krystallen. Man kann auch unreine Chlornicensäure anwenden; in diesem Falle hält das Destillat Fune $C^{12}H^6$ beigemischt, welches man in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoffgas (Luft wirkt zersetzend) bei 90° abdestillirt, worauf nun bei gewechselter Vorlage bei 290 bis 295° das Chlornicen herübertritt, während ein flüssiges, beim Erkalten erstarrendes Gemisch von Chlornicen und einem starren Hydrocarbon bleibt.

Eigenschaften. Sehr blassgelbes Oel von 1,141 spec. Gew. bei 10°, 292 bis 294° Siedpunct und 7,52 Damfdichte. Es bräunt sich in lufthaltenden Gefäfsen in einigen Wochen.

			St.-Evre.			
			Mittel.		Maafs.	Dampfdichte.
20 C	120	59,76	60,71	C-Dampf	20	8,3200
2 Cl	70,8	35,26	34,69	Cl-Gas	2	4,9086
10 H	10	4,98	5,52	H-Gas	10	0,6930
$C^{20}Cl^2H^{10}$	200,8	100,00	100,00	Chlornicendampf	2	13,9216
					1	6,9608

So nach Laurent u. Gerhardt. *Compt chim.* 1849, 163. Nach St. Evre ist das Atomgewicht halb so grofs. Später hält Gerhardt Chlornicen für einerlei mit Chlorfune $C^{12}ClH^5$. Vergl. VII, 136.

Wird durch *rauchende Salpetersäure* heftig angegriffen, in Nitrochlornicen und ein Harz verwandelt.

Bromsauerstoffkern $C^{20}Br^8H^2O^2$.

Brom-Sassafrasöl.



$C^{20}H^2Br^8O^4 = C^{20}H^2Br^8O^2,O^2$.

St.-Evre (1846). *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 107; auch *J. pr. Chem.* 34, 372; Ausz. *Compt. rend.* 18, 735; *N. J. Pharm.* 10, 314.

Bildung und Darstellung. Tropft man Brom langsam in Sassafrasöl, so wird es nach dem Entweichen von viel Hydrobrom krystallisch; man presst die Krystallmasse zwischen Papier, wäscht sie mit möglichst wenig Aether, wodurch freies Brom und eine fasrige, dem festen Chlorkohlenstoff entsprechende Substanz davon getrennt wird und trocknet sie im Vacuum bei 130°.

Eigenschaften. Weiſse, büschelförmig vereinigte Nadeln.

			St.-Evre.
20 C	120	15,12	14,64
2 H	2	0,25	0,25
8 Br	640	80,60	79,84
4 O	32	4,03	5,27
$C^{20}H^2Br^8O^4$	794	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich mit *Chlor* im Sonnenlicht in eine zähe, wasserstofffreie, dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff ähnliche Masse. — 2. Gibt mit *wässrigem Kali* erwärmt sprödes, durchscheinendes, nicht bromfreies Harz.

In kochendem *Aether* löslich.

Chlorsauerstoffkern $C^{20}Cl^9HO^2$.

Chlor-Sassafrasöl.



$$C^{20}HCl^9O^4 = C^{20}Cl^9HO^2,O^2.$$

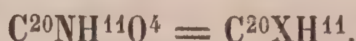
St.-Evre (1846). *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 107; auch *J. pr. Chem.* 34, 372; Ausz. *Compt. rend.* 18, 735; *N. J. Pharm.* 10, 314.

Bildung und Darstellung. Man destillirt ein Gemenge von Sassafrasöl und Fünffach-Chlorphosphor aus dem Oelbade, wäscht das ölige Destillat zur Entfernung von Chlorphosphorsäure und Salzsäure mit Wasser und rectificirt es im Kohlensäurestrom über Bleioxyd.

Eigenschaften. Siedet bei 238°.

Nitrokern $C^{20}XH^{11}$.

Nitroparanicen.



$$C^{20}NH^{11}O^4 = C^{20}XH^{11}.$$

Paranicène nitrogené.

Vergl. VII, 136.

Bildung und Darstellung. (Vgl. VII, 137). Man löst Paranicen in rauchender Salpetersäure und befreit die beim Erkalten anschieſsenden Nadeln durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether von Harz.

			St.-Evre. Mittel.
20 C	120	67,79	67,63
N	14	7,91	8,12
11 H	11	6,21	5,87
4 O	32	18,09	18,38
$C^{20}XH^{11}$	177	100,00	100,00

Wird durch weingeistiges *Hydrothion-Ammoniak* in Paranicin verwandelt. St.-Evre (*N. Ann. Chim. Phys.* 25, 506).

Nitrocuminsäure.



$C^{20}NH^{11}O^{8} = C^{20}XH^{11},O^{4}$.

Cahours (1848). *Compt. rend.* 24, 554; *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 36; *J. pr. Chem.* 46, 346; *Ann. Pharm.* 69, 243. — *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 334. *Ann. Pharm.* 109, 18.

Acide nitrocuminique. — Zuerst 1841 von Gerhardt u. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 69) beobachtet.

Bildung. 1. Beim Einwirken von rauchender Salpetersäure auf Cuminsäure. Cahours. — 2. Wird die kalt bereitete Lösung von Cuminsäure in Salpeter-Schwefelsäure nach kurzem Stehen mit Wasser gefällt, so scheidet sich Nitrocuminsäure aus. Kraut (*N. Br. Arch.* 96, 274). —

Darstellung. Man löst Cuminsäure in warmer concentrirter Salpetersäure, erhitzt zum Kochen (wo sich rothe Dämpfe entwickeln, aber keine lebhafte Einwirkung stattfindet) und fällt nach einige Minuten fortgesetztem Kochen mit Wasser. Es scheidet sich ein gelbes, schweres, bald erstarrendes Oel ab, welches man einige Male mit Wasser wäscht und aus Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Gelblich-weifse Krystallschuppen.

	Krystalle.		Cahours. Mittel.
20 C	120	57,41	57,33
N	14	6,69	6,79
11 H	11	5,26	5,37
8 O	64	30,64	30,51
$C^{20}XH^{11}O^{4}$	209	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird durch Behandeln des Ammoniaksalzes mit *Hydrothion*, Cahours, oder durch *Eisenfeile* und *Essigsäure*, Boullet (*Compt. rend.* 43, 399), in Amidocuminsäure verwandelt. — 2. Bleibt beim Kochen mit *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* unverändert. Hofmann (*Ann. Pharm.* 97, 206).

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich sehr leicht in *Ammoniak*, *Kali*, *Natron* und bildet mit denselben krystallisirbare *Salze*.

Nitrocuminsaurer Kalk. — Sternförmig vereinigte, gelbe Nadeln. Färbt sich am Licht dunkler. Hält bei 100° getrocknet 8,54 Proc. Ca, ist also $C^{20}CaXH^{10}O^{4}$ (Rechnung = 8,77 Proc. Ca). Kraut (*N. Br. Arch.* 96, 274).

Nitrocuminsaures Silberoxyd. — Wird durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz erhalten. Schön weifs. Hält nach dem Trocknen im Vacuum 34,0 Proc. Ag ($C^{20}AgXH^{10}O^{4}$ = 34,17 Proc. Ag). Löst sich nicht in Wasser.

Nitrocuminsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Nitrokern $C^{20}X^2H^{10}$.

Binitrocuminsäure.



$$C^{20}H^{10}N^2O^{12} = C^{20}X^2H^{10},O^4.$$

Cahours (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 36; *J. pr. Chem.* 46, 346; *Ann. Pharm.* 69, 243.
Boullet. *Compt. rend.* 43, 399; *Chem. Centr.* 1856, 782.
Kraut. *N. Br. Arch.* 96, 274; *Chem. Centr.* 1859, 85.

Bildung und Darstellung. Geschmolzene Cuminsäure löst sich in Salpeterschwefelsäure ohne Gasentwicklung, die Lösung lässt beim Erhitzen zum Kochen rothe Dämpfe entweichen, trübt sich und scheidet bald Krystallblättchen aus, die man mit Wasser wäscht und aus Weingeist umkrystallisirt. Cahours. — Man fällt die Lösung der Cuminsäure in Salpeterschwefelsäure nach 24stündigem Stehen bei Mittelwärme mit Wasser, wäscht das niederfallende braune Pulver mit Wasser, kocht es mit Kalkmilch, filtrirt und fällt die Lösung mit Salzsäure, wo Binitrocuminsäure niederfällt, die durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Kraut.

Eigenschaften. Sehr glänzende Blättchen. Cahours. Hellgelbe Krystalle des eingliedrigen Systems, Henhenoëder Fig. 121 mit den Winkeln u:y = 83°32′,1, y:v = 82°50′,0, u:v = 87°4′,5. Die spitze Kante yv durch eine Dodekaidfläche abgestumpft, welche mit y 118°2′,9 und mit v 154°47′,1 bildet; dazu kommt eine vordere linke Octaidfläche, welche mit u 133°2′,1, und eine hintere linke Octaidfläche, welche mit u 133°4′,2 bildet. Sieht man von der geringen Ungleichheit dieser letzten beiden Winkel ab, so bilden u, die beiden Oktaide und die Dodecaidfläche ein rhombisches Prisma mit gerade abgestumpften Kanten, auf welches y und v doppelt schief aufgesetzt sind. Spaltbar nach v. Dauber.

Färbt sich am Lichte dunkler. Kraut.

	Krystalle.		Cahours. Mittel.	Kraut. Mittel.
20 C	120	47,24	47,27	47,31
2 N	28	11,02	10,83	
10 H	10	3,93	3,99	4,45
12 O	96	37,81	37,91	
$C^{20}X^2H^{10}O^4$	254	100,00	100,00	

Zersetzungen. 1. Wird durch rauchende *Salpetersäure* selbst beim Kochen nicht verändert. Cahours. — 2. Bildet beim Behandeln mit *Eisenfeile* und *Essigsäure* Biamidocuminsäure. Boullet.

Verbindungen. Die Binitrocuminsäure besitzt nach Cahours keine sauren Eigenschaften, löst sich nicht in selbst erwärmtem Ammoniak, Kali oder Natronlauge und wird dadurch nicht verändert. — Sie verhält sich nach Kraut als Säure. Ihre Salze färben sich am Lichte dunkler, gelbroth.

Binitrocuminsaurer Baryt. — Wird durch Lösen der Binitrocuminsäure in Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Aufkochen und Verdunsten der filtrirten Lösung

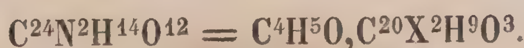
erhalten. Scheidet sich zuerst in Häutchen ab, die beim Stehen unter der Mutterlauge krystallisch werden. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 120° nicht an Gewicht. Hält 20,48 Proc. Ba, ist also $C^{20}BaX^2H^9O^4$ (Rechnung = 21,30 Ba.). KRAUT.

Binitrocuminsaurer Kalk. — Wird wie das Barytsalz dargestellt. Gelbrothe Krystallnadeln, die sich leicht in kochendem Wasser mit tief weinrother Farbe lösen, nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 120° nicht an Gewicht verlieren und 7,01 Proc. Ca halten, also $C^{20}CaX^2H^9O^4$ sind. (Rechnung = 7,33 Ca.) KRAUT.

Binitrocuminsaures Silberoxyd. — Wird durch Fällen des wässrigen binitrocuminsauren Kalks mit salpetersaurem Silberoxyd und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhalten. Hellgelbe, am Lichte kaum veränderliche Nadeln, die nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 100° 5,26 Proc. Wasser (2 At. = 4,74 Proc.) verlieren und dann 29,76 Proc. Ag halten ($C^{20}AgX^2H^9O^4$ = 29,91 Proc.). KRAUT.

Binitrocuminsäure löst sich in *Weingeist* und leicht in *Aether*. CAHOURS.

Binitrocuminvinester.



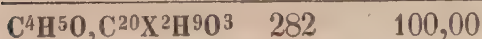
$$C^{24}N^2H^{14}O^{12} = C^4H^5O,C^{20}X^2H^9O^3.$$

KRAUT. *N. Br. Arch.* 96. 278.

Wird durch wiederholtes Einleiten von Hydrochlor in weingeistige Binitrocuminsäure erhalten, aus der Lösung durch Wasser gefällt und durch Behandeln mit kohlensaurem Natron, Waschen mit Wasser, Auspressen und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Farblose, zusammengehäufte Nadeln. Schmilzt bei 77,5°.

			KRAUT.
24 C	144	51,07	50,44
2 N	28	9,93	
14 H	14	4,97	5,56
12 O	96	34,03	
$C^4H^5O,C^{20}X^2H^9O^3$	282	100,00	



Wird durch *Ammoniak* in Binitrocuminamid verwandelt, das in dicken, gelben, in Weingeist löslichen Säulen anschiefst. — Bildet beim Behandeln mit *Eisenfeile* und *Essigsäure* Biamidocuminvinester. BOULLET. (*Compt. rend.* 43, 399.)

Binitrocuminvinester löst sich in *Weingeist*.



Nitrochlorkern $C^{20}X^2Cl^2H^8$.

Nitrochlornicen.



$$C^{20}N^2Cl^2H^8O^8 = C^{20}X^2Cl^2H^8.$$

ST.-EVRE. *N. Ann. Chim. Phys.* 25. 495; *J. pr. Chem.* 46, 458; *Ann. Pharm* 70, 263.

Nitronicène monochloré = $C^{10}XClH^4$. ST.-EVRE. (Vergl. VII, 136.

Bildung und Darstellung. (Vergl. VII, 161.) Man behandelt Chlornicen mit rauchender Salpetersäure, löst die gebildete Masse in Weingeist von 36°, wo sich das minder lösliche Harz zuerst absetzt, dann Nitrochlornicen krystallisirt, das durch Umkrystallisiren aus Weingeist weiter gereinigt wird.

Bernsteingelbe, lange seidenglänzende Nadeln.

			ST.-EVRE. Mittel.
20 C	120	41,26	40,92
2 N	28	9,63	8,62
2 Cl	70,8	24,34	24,09
8 H	8	2,75	2,83
8 O	64	22,02	23,54
$C^{20}X^2Cl^2H^8$	290,8	100,00	100,00

Wird durch weingeistiges *Hydrothion-Ammoniak* braun, dann dunkelviolett gefärbt und liefert unter Absatz von Schwefel Chlornicin.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Amidkern $C^{20}AdH^{11}$.

Cuminamid.



$$C^{20}NH^{13}O^2 = C^{20}AdH^{11},O^2.$$

FRIED. FIELD (1847). *Ann. Pharm.* 65, 45; *Mem. Chem. Soc.* 3, 404; *Phil. Mag. J.* 31, 459; *J. pr. Chem.* 44, 136.
GERHARDT. *Ann. Pharm.* 87, 79.
GERHARDT u. CHIOZZA. *Ann. Pharm.* 87, 299; *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 135.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak. FIELD. — 2. Beim Einwirken von *Ammoniak* auf Cuminvinester. DUMAS (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 349). — 3. Beim Einwirken von trocknem *Ammoniakgas*, CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 249); oder von *kohlensaurem Ammoniak*, GERHARDT u. CHIOZZA, auf Chlorcumyl. — 4. Cuminsäureanhydrid wird durch wässriges Ammoniak allmählich in Cuminamid umgewandelt. Benzoe-Cuminsäureanhydrid wird durch Ammoniak zu einem Gemenge von Benzamid oder benzoesaurem Ammoniak und Cuminamid, durch kochendes wässriges Ammoniak zu trennen, welches hauptsächlich Benzamid löst. GERHARDT. — 5. Cumonitril wird durch weingeistiges Kali langsam in Cuminamid verwandelt. FIELD.

Darstellung. 1. Man reibt in einem Mörser Chlorcumyl mit kohlensaurem Ammoniak zusammen, wo bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von Kohlensäure Cuminamid entsteht, vom Salmiak und überschüssigen kohlensauren Ammoniak durch Waschen mit kaltem Wasser zu befreien. GERHARDT u. CHIOZZA. — 2. Beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr im Oelbade bis fast zum Sieden des Oels, oder beim längeren Erhitzen desselben Salzes in der Retorte bis zum beginnenden Schmelzen wird Cuminamid gebildet, durch Umkrystallisiren aus kochendem, verdünntem wässrigen Ammoniak zu reinigen. FIELD.

Eigenschaften. Krystallisirt beim raschen Abscheiden aus concentrirter wässriger Lösung in Tafeln, aus verdünnter langsam in langen, undurchsichtigen Nadeln. FIELD.

			FIELD. Mittel.	GERHARDT.
20 C	120	73,68	73,66	73,28
N	14	8,52	8,50	
13 H	13	7,99	8,13	8,00
2 O	16	9,81	9,71	
$C^{20}NH^{13}O^{2}$	163	100,00	100,00	

FIELD untersuchte nach Bild. 1 und 5, GERHARDT nach 4 erhaltenes Cuminamid.

Zersetzung. Widersteht der Einwirkung starker Säuren und Alkalien mit gröſserer Heftigkeit als andere Amide und wird erst nach langem Kochen damit in Ammoniak und Cuminsäure zersetzt. Krystallisirt aus der Lösung in wässrigem Kali in groſsen Tafeln. FIELD. — Bildet beim Schmelzen mit Kalium kein Cyankalium. DUMAS, MALAGUTI u. LEBLANC (*Compt. rend.* 25, 660).

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem *Wasser*, aber in heiſsem; die Lösung erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse. FIELD. Löst sich nicht in kaltem *Ammoniak*, FIELD, sehr wenig in kochendem, GERHARDT. Löst sich nach jedem Verhältniss in kaltem und heiſsem *Weingeist* und in *Aether*. FIELD.

Amidocuminsäure.



$$C^{20}NH^{13}O^{4} = C^{20}AdH^{11},O^{4}.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 44, 567; *Ann. Pharm.* 103, 87; *J. pr. Chem.* 72, 112; — *Compt. rend.* 46, 1044; *Ann. Pharm.* 107, 147; *J. pr. Chem.* 74, 223. — Ausführlich *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 322; *Ann. Pharm.* 109, 10; Ausz. *Chim. pure* 1, 29.

Acide cuminamique. Cuminaminsäure.

Bildung und Darstellung. Man reducirt nitrocuminsaures Ammoniak durch überschüssiges Hydrothion, verdunstet die Flüssigkeit bei gelinder Wärme, bis alles Ammoniak fortgegangen und der überschüssige Schwefel ausgeschieden ist, fällt die concentrirte Lösung mit wenig überschüssiger Essigsäure, sammelt und wäscht den entstandenen Niederschlag, der nach dem Trocknen aus Weingeist umkrystallisirt wird. CAHOURS. — Wird durch Behandeln der Nitrocuminsäure mit Eisenfeile und Essigsäure (wo lebhafte Einwirkung unter Temperaturerhöhung eintritt und dann noch einige Zeit im Wasserbade zu erwärmen ist), Digeriren des Gemenges mit wässrigem kohlensauren Natron, Filtriren, Neutralisiren des überschüssigen kohlensauren Natrons mittelst Essigsäure, Fällen mit essigsaurem Bleioxyd und Zerlegen des Niederschlages mit Hydrothion erhalten. BOULLET (*Compt. rend.* 43, 399).

Eigenschaften. Farblose oder lichtgelbe Krystalle. Wird durch Verdunsten der Lösungen in Tafeln erhalten.

			CAHOURS.
20 C	120	67,04	66,80
N	14	7,81	
13 H	13	7,26	7,13
4 O	32	17,89	
$C^{20}NH^{13}O^4$	179	100,00	

Zersetzungen. 1. Wird in *salpetersaurer* Lösung durch *Stickoxydgas* in Oxycuminsäure verwandelt. — 2. Behandelt man *weingeistige* Amidocuminsäure mit *salpetriger Säure*, so werden hellgelbe Nadeln einer neuen 2basischen Säure = $C^{40}N^3H^{23}O^8$ erhalten, $2C^{20}NH^{13}O^4 + NO^3 = 3HO + C^{40}N^3H^{23}O^8$. P. GRIESS (*Compt. rend.* 49, 80). — 3. Bildet beim Destiliiren mit *Aetzbaryt* oder *Kalistücken* kohlensaures Salz und Cumidin.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, weit mehr in kochendem *Wasser*.

Amidocuminsäure verbindet sich mit *Säuren* zu krystallisirbaren *Salzen*. — Sie verbindet sich mit *Basen*. BOULLET (*Compt. rend.* 43, 399).

Schwefelsaure Amidocuminsäure. — Man vermischt Amidocuminsäure mit Vitriolöl, das mit einem gleichen Maafs Wasser verdünnt ist, bis zum kleinen Ueberschuss, und löst in erwärmtem Weingeist. Beim Erkalten scheiden sich dünne, weifse seidenglänzende Nadeln ab. Schmeckt schwach süfs. Löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser.

			CAHOURS.
20 C	120	52,64	53,01
N	14	6,14	
14 H	14	6,14	6,22
5 O	40	17,54	
SO^3	40	17,54	17,28
$C^{20}NH^{13}O^4,HO,SO^3$	228	100,00	

Salzsaure Amidocuminsäure. — Amidocuminsäure löst sich wenig in kochender Salzsäure, beim Erkalten werden dünne Nadeln erhalten. — Man fügt zu einem Gemenge von Amidocuminsäure und Salzsäure Weingeist, wo sich viel Amidocuminsäure auflöst und verdunstet. Glänzende, zarte Säulen, die sich in Wasser lösen und auf Zusatz von Salzsäure zum Theil niederfallen.

			CAHOURS.
20 C	120	55,68	55,56
N	14	6,49	
14 H	14	6,49	6,56
Cl	35,5	16,47	16,28
4 O	32,0	14,87	
$C^{20}NH^{13}O^4,HCl$	215,5	100,00	

Salpetersaure Amidocuminsäure bildet schöne Säulen.

Chlorplatin-salzsaure Amidocuminsäure. — Man fügt Weingeist zu den gemischten Lösungen von concentrirtem Zweifach-Chlorplatin und salzsaurer Amidocuminsäure, erwärmt bis zur Lösung, filtrirt und lässt freiwillig verdunsten. Röthliche, lange Nadeln.

			Cahours.
20 C	120	31,21	31,00
N	14	3,64	
14 H	14	3,64	3,79
3 Cl	106,5	27,69	
Pt	98,0	25,48	25,52
4 O	32,0	8,34	
$C^{20}NH^{13}O^4,HCl,PtCl^2$	384,5	100,00	

Amidocuminsäure löst sich in *Weingeist* und in *Aether* leichter als in Wasser.

Amidocuminvinester.



$$C^{24}NH^{17}O^4 = C^4H^5O,C^{20}AdH^{10}O^3.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 340; *Ann. Pharm.* 109, 21.

Cuminamate éthylique. Cuminaminsaures Aethyl.

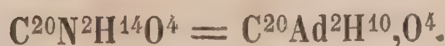
Bildung und Darstellung. Weingeistiger Nitrocuminvinester wird durch Hydrothion-Ammoniak [und durch Eisenfeile und Essigsäure, Boullet (*Compt. rend.* 43, 399)], rasch reducirt. Beim Verdunsten der Lösung entsteht reichliche Ausscheidung von Schwefel, das eingeengte Filtrat scheidet dunkles, schweres Oel ab, das man durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser reinigt.

			Cahours.
24 C	144	69,56	69,36
N	14	6,76	
17 H	17	8,21	8,34
4 O	32	15,47	
$C^4H^5O,C^{20}NH^{12}O^3$	207	100,00	

Wird durch *Ammoniak* langsam in ein, wohl dem Phenylharnstoff homologes Amid verwandelt. Löst sich in *Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure, Salzsäure* und *Salpetersäure,* und bildet mit ihnen krystallisirbare Verbindungen.

Amidkern $C^{20}Ad^2H^{10}$.

Biamidocuminsäure.



$$C^{20}N^2H^{14}O^4 = C^{20}Ad^2H^{10},O^4.$$

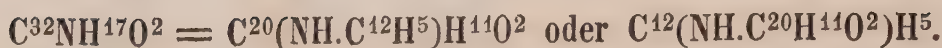
Boullet (1856). *Compt. rend.* 43, 399; *Chem. Centr.* 1856, 782.

Wird aus der Binitrocuminsäure mittelst Eisenfeile und Essigsäure wie die Amidocuminsäure aus der Nitrocuminsäure (vii, 167) erhalten.

Krystallisirt. Verbindet sich mit Basen.

Gepaarte Amide der Cuminreihe.

Cumanilid.



$$C^{32}NH^{17}O^{2} = C^{20}(NH.C^{12}H^{5})H^{11}O^{2} \text{ oder } C^{12}(NH.C^{20}H^{11}O^{2})H^{5}.$$

CAHOURS (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 349; *J. pr. Chem.* 45, 129. — Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 46.

Cumanilide.

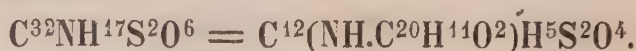
Chlorcumyl erhitzt sich in Berührung mit Anilin und liefert ein Product, welches nach dem Waschen mit wässrigem Kali und dem Umkrystallisiren aus Weingeist seidenglänzende, der Benzoesäure ähnliche Nadeln bildet.

			CAHOURS. Mittel.
32 C	192	80,28	80,33
N	14	5,92	
17 H	17	7,11	7,07
2 O	16	6,69	
$C^{32}NH^{17}O^{2}$	239	100,00	

Liefert beim Behandeln mit wasserfreier *Phosphorsäure* kein Cumanilnitril. CAHOURS (*Ann. Pharm.* 74, 40).

Löst sich wenig in *Weingeist.*

Cumylsulfophenylamid.



$$C^{32}NH^{17}S^{2}O^{6} = C^{12}(NH.C^{20}H^{11}O^{2})H^{5}S^{2}O^{4}.$$

GERHARDT u. CHIOZZA (1856). *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 151.

Azoture de sulfophényle, de cumyle et d'hydrogène.

Darstellung. Man behandelt Sulfophenylamid im Oelbade bei constanter Temperatur mit Chlorcumyl, wo es rasch angegriffen wird und beim Erkalten zur amorphen glasigen Masse erstarrt (bei zu hoher Temperatur würden Cumonitril und Carbolschwefelsäure entstehen), die man aus Weingeist krystallisiren lässt.

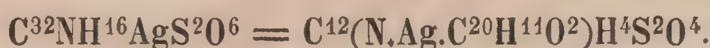
Eigenschaften. Rectanguläre Säulen mit glänzenden, gut ausgebildeten Endflächen. Schmilzt bei 164°.

			GERHARDT u. CHIOZZA.
32 C	192	63,4	63,3
N	14	4,6	4,7
17 H	17	5,6	5,7
2 S	32	10,5	
6 O	48	15,9	
$C^{32}NH^{17}S^{2}O^{6}$	303	100,00	

Gibt bei raschem *Erhitzen* im Röhrchen Cumonitril. — Gibt in schwach ammoniakalischer Lösung mit *salpetersaurem Silberoxyd* behandelt Cumylsulfophenylargentamid, bei Gegenwart von mehr Ammoniak eine klebrige Masse, vielleicht amidocumylsulfophenylsaures Silberoxyd.

Löst sich nicht in kochendem *Wasser*. Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak* in der Wärme. Löst sich in kaltem und besonders in heifsem *Weingeist*.

Cumylsulfophenylargentamid.



$$C^{32}NH^{16}AgS^{2}O^{6} = C^{12}(N.Ag.C^{20}H^{11}O^{2})H^{4}S^{2}O^{4}.$$

Gerhardt u. Chiozza (1854). *Compt. rend.* 38, 457; *Ann. Pharm.* 90, 107. Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 153.

Azoture de sulfophényle, de cumyle et d'argent.

Darstellung. Man löst in kochendem Wasser vertheiltes Cumylsulfophenylamid durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und fällt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Eigenschaften. Sehr leichte, feine Nadeln.

			Gerhardt u. Chiozza.
32 C	192	46,8	6,4
N	14	3,4	3,2
16 H	16	3,9	3,9
Ag	108	26,3	
2 S	32	7,8	
6 O	48	11,8	
$C^{32}NH^{16}AgS^{2}O^{6}$	410	100,0	

Zersetzt sich ruhig beim *Erhitzen* unter Entwicklung von Cumonitril. — Löst sich leicht in *Ammoniak*, beim Verdunsten wird Cumylsulfophenylargenthydrodiamid erhalten.

Löst sich kaum in kochendem *Wasser*.

Cumylsulfophenylargenthydrobiamid.



$$C^{32}N^{2}H^{19}AgS^{2}O^{6} = C^{12}(N.Ag.C^{20}H^{11}O^{2})H^{5}S^{2}O^{4} + NH^{3}.$$

Gerhardt u. Chiozza (1854). *Compt. rend.* 38, 457; *Ann. Pharm.* 90, 107; *J. pr. Chem.* 62, 49. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 154.

Diazoture de sulfophényle, de cumyle, d'argent et d'hydrogène.

Darstellung. Man löst Cumylsulfophenylargentamid (VII, 171) in Ammoniak und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Beim Verdunsten in der Wärme wird ein Oel erhalten.

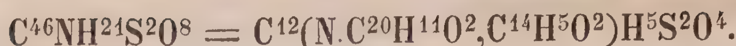
Eigenschaften. Perlglänzende, fächerförmig gruppirte Nadeln.

			Gerhardt u. Chiozza.
32 C	192	45,0	45,0
2 N	28	6,5	6,2
19 H	19	4,5	4,7
Ag	108	25,3	
2 S	32	7,5	
6 O	48	11,2	
$C^{32}N^{2}H^{19}AgS^{2}O^{6}$	427	100,0	

Entwickelt bei längerem Kochen mit *Wasser* etwas Ammoniak.

Löst sich sehr wenig in kochendem *Wasser*. Löst sich in *Weingeist*.

Cumylbenzoylsulfophenylamid.


$$C^{46}NH^{21}S^2O^8 = C^{12}(N.C^{20}H^{11}O^2,C^{14}H^5O^2)H^5S^2O^4.$$

GERHARDT u. CHIOZZA (1853). *Compt. rend.* 37, 86; *Ann. Pharm.* 87, 302. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 149.

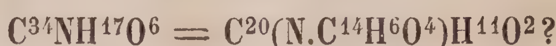
Azoture de sulfophényle, de benzoïle et de cumyle.

Wird durch Einwirkung von Chlorcumyl auf Benzoylsulfophenylargentamid gebildet und nach dem Auflösen des Products in kochendem Aether beim Verdunsten desselben in verwirrten Säulen erhalten.

Löst sich kaum in *Wasser*. Löst sich schwierig in *Ammoniak*, die Lösung wird durch *Säuren*, durch *Blei-* und *Silbersalze* gefällt.

Löst sich leichter in *Weingeist*, als Benzoylsalicylamid. Löst sich wenig in *Aether*.

Cumylsalicylamid.


$$C^{34}NH^{17}O^6 = C^{20}(N.C^{14}H^6O^4)H^{11}O^2?$$

GERHARDT u. CHIOZZA (1853). *Compt. rend.* 37, 86; *Ann. Pharm.* 87, 301; *J. pr. Chem.* 60, 144. — Ausf. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 141.

Azoture de salicyle, de cumyle et d'hydrogène.

Wird durch Einwirkung von Chlorcumyl auf Salicylamid (VI, 251) wie das Benzoylsalicylamid (VI, 252) erhalten.

Eigenschaften. Sehr leichte, glänzende Nadeln. Schmilzt bei etwa 200°, wird bei stärkerem Erhitzen teigig und bleibt so nach dem Erkalten.

			GERHARDT u. CHIOZZA. Mittel.
34 C	204	72,0	71,85
N	14	4,9	5,10
17 H	17	6,0	6,10
6 O	48	17,1	16,95
$C^{34}NH^{17}O^6$	283	100,0	100,00

Stickstoffkern $C^{20}NH^{11}$.

Cumonitril $C^{20}NH^{11}$.

FR. FIELD (1847). *Ann. Pharm.* 65, 51; *Mem. Chem. Soc.* 3, 408; *J. pr. Chem.* 44, 136; *Phil. Mag. J.* 31, 459.

Bildung. 1. Bei der trockenen Destillation von cuminsaurem Ammoniak neben Cuminamid. — 2. Beim Einwirken von Bromcyan auf cuminsaures Kali wird unter Entwicklung von Kohlensäure Cumonitril gebildet. $C^{20}H^{11}KO^4 + C^2NBr = 2CO^2 + KBr + C^{20}NH^{11}$. CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 201; *Ann. Pharm.* 108, 320.) — 3. Beim Erhitzen von Cumylsulfophenylamid und von Cumylsulfophenylargentamid. Erhitzt man bei Darstellung von Cumylsulfophenylamid das Gemenge von Chlor-

cumyl und Sulfophenylamid zu stark, so entstehen Cumonitril und Carbolschwefelsäure. GERHARDT u. CHIOZZA. (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 151.)

Darstellung. Man erhitzt cuminsaures Ammoniak in einer Retorte zum vollkommenen Schmelzen und erhält es dann im heftigen Sieden, wo grofse Oeltropfen von Cumonitril nebst Wasser übergehen. Wenn kein Oel mehr übergeht, wird dieses vom Destillat mit der Pipette abgenommen, die wässrige Flüssigkeit in die erkaltete Retorte zurückgegossen und noch 5- bis 6mal destillirt. Man befreit sämmtliches erhaltene Oel durch Waschen mit Ammoniak von Spuren Cuminsäure, welche im Oel gelöst sind, wäscht es nacheinander mit Salzsäure und Wasser, trocknet es über Chlorcalcium einige Tage und rectificirt es. Das zuerst Uebergehende kann Wasser halten.

Eigenschaften. Wasserhelles Oel von 0,765 spec. Gew. bei 14°. Bricht das Licht stark. Siedet vom Platindraht aus constant bei 239°, bei 0,7585 Meter Luftdruck. Riecht sehr stark, aber angenehm, schmeckt brennend.

			FIELD. Mittel.
20 C	120	82,76	82,83
N	14	9,66	9,34
11 H	11	7,58	7,77
$C^{20}NH^{11}$	145	100,00	99,94

Zersetzungen. 1. Der Dampf des Cumonitrils ist entzündlich und *verbrennt* mit glänzender Flamme. — 2. Wird durch concentrirte kalte *Salpetersäure* wenig verändert, beim Sieden entsteht Cuminsäure oder Nitrocuminsäure. — 3. Wird beim Erwärmen mit *Kalium* dunkler und bildet viel Cyankalium. — 4. Wird durch weingeistiges *Kali* nicht sogleich verändert, nach einigen Tagen zum gelblichen Krystallbrei, aus gelb gewordenem Oel und Cuminamid bestehend.

Löst sich nur wenig in *Wasser*, welches davon milchig wird.

Paranicin.



$$C^{20}NH^{13} = C^{20}NH^{11},H^2.$$

ST.-EVRE. *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 506; *Ann. Pharm.* 70, 266; *J. pr. Chem.* 46, 468.

Vergl. VII, 136.

Bildung und Darstellung. Vergl. VII, 162. Man leitet Hydrothion durch die mit Ammoniak gesättigte Lösung von Nitroparanicen in Weingeist, verdunstet, löst den Rückstand in schwacher Salzsäure und lässt das Filtrat krystallisiren, wo Octaeder von salzsaurem Paranicin anschiefsen. Aus diesem Salz fällt Ammoniak das Paranicin in blassgelben Flocken.

			ST.-EVRE. Mittel.
20 C	120	81,63	81,34
N	14	9,53	9,51
13 H	13	8,84	8,82
$C^{20}NH^{13}$	147	100,00	100,00

Wird Paranicin gleich nach der Fällung in Aether gelöst, so bleibt beim Verdunsten ein bernsteingelbes Oel, das sich in Salzsäure löst und durch Ammoniak in schneeweifsen Flocken gefällt wird. Diese lösen sich in kaltem Aether und bleiben beim Verdunsten sogleich als starre Masse zurück, ohne vorher tropfbar zu werden.

Paranicin löst sich nicht in *Wasser*.

Die Lösungen in verdünnter *Salpetersäure, Essigsäure* oder *Oxalsäure* liefern krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze.

Salzsaures Paranicin. — Octaeder, die Lackmus röthen. Zersetzt sich an der Luft leicht. Löst sich nicht in kaltem Wasser.

			ST.-EVRE. Mittel.
20 C	120	65,57	65,59
N	14	7,65	7,86
14 H	14	7,65	7,73
Cl	35,5	19,13	
$C^{20}NH^{13},HCl$	183,5	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Paranicin. — Salzsaures Paranicin wird durch Zweifach-Chlorplatin gefällt. Krystallischer Niederschlag, der mit der Zeit flüssig und durch Licht und Luft verändert wird. — Löst sich sehr wenig in Aether.

			ST.-EVRE.
20 C	120	34,00	33,71
N	14	3,97	
14 H	14	3,97	4,31
Pt	98,7	27,96	27,77
3 Cl	106,2	30,10	29,00
$C^{20}NH^{13},HCl,PtCl^{2}$	352,9	100,00	

Paranicin löst sich in *Essigsäure* und in *Aether*.

Chlorstickstoffamidkern $C^{20}Cl^{2}NAdH^{8}$.

Chlornicin.



$$C^{20}N^{2}Cl^{2}H^{12} = C^{20}Cl^{2}NAdH^{8},H^{2}.$$

ST.-EVRE (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 499; *J. pr. Chem.* 46, 463; *Ann. Pharm.* 70, 265.

Bildung und Darstellung. Vergl. VII, 166. Man leitet in die weingeistige Lösung von Nitrochlornicen abwechselnd Ammoniakgas und Hydrothion, so lange sich noch Schwefel absetzt, kocht die Flüssigkeit ein, zieht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus und verdunstet das goldgelbe Filtrat zum Krystallisiren. So wird salzsaures Chlornicin erhalten, dessen concentrirte, wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt, braune Flocken von Chlornicin fallen lässt, die sich bei Zusatz von mehr Wasser lösen und daher schwer rein zu erhalten sind.

			ST.-EVRE.
20 C	120	51,99	51,54
2 N	28	12,13	13,39
2 Cl	70,8	30,67	29,58
12 H	12	5,21	5,61
$C^{20}N^{2}Cl^{2}H^{12}$	230,8	100,00	100,12

St.-Evre nahm das Atomgewicht halb so grofs an, Laurent u. Gerhardt verdoppelten seine Formel. *Compt. chim.* 1849, 163.
Ist nach Gerhardt vielleicht einerlei mit Chloranilin. Vergl. VII, 136.

Zersetzungen. 1. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des salzsauren Chlornicins nimmt bei einigem Stehen wegen Zersetzung alkalische Reaction an. — 2. Die Lösung von Chlornicin in Aether lässt beim Verdunsten blassbraunes Oel, das sich völlig in kalter Salzsäure löst, worauf Ammoniak aus dieser Lösung Paranicin (VII, 173) fällt.

Salzsaures Chlornicin. — Hellgelbe, feine Säulen, gewöhnlich je 3 zum Sterne vereinigt. Röthet stark Lackmus. — Bräunt sich an der Luft oberflächlich. — Wird in concentrirter Lösung durch einige Tropfen Ammoniak sogleich hyacinthroth und setzt Chlornicin in bräunlichen Flocken ab. Löst sich sehr leicht in selbst kaltem Wasser.

			St. Evre. Mittel.
20 C	120	39,52	40,32
2 N	28	9,22	9,91
4 Cl	141,6	46,62	45,52
14 H	14	4,64	5,48
$C^{20}N^2Cl^2H^{12},2HCl$	303,6	100,00	101,23

Einfach-Chlorquecksilber fällt salzsaures Chlornicin.

Chlorplatin-salzsaures Chlornicin. — Man versetzt wässriges, salzsaures Chlornicin mit Zweifach-Chlorplatin, verdunstet und wäscht den dunkelgelben körnigen Niederschlag mit Aether.

			St.-Evre.
20 C	120	18,67	18,83
2 N	28	4,35	5,38
8 Cl	283,2	44,07	43,64
14 H	14	2,18	1,93
2 Pt	197,4	30,73	30,22
$C^{20}N^2Cl^2H^{12},2HCl,2PtCl^2$	642,6	100,00	100,00

Essigsaures Chlornicin. — Man löst frisch bereitetes und im Vacuum getrocknetes Chlornicin in verdünnter Essigsäure und verdunstet im Vacuum.

Blassgelbe vierseitige Säulen, durch Licht und Luft leicht zersetzbar. Reagirt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren sauer.

			St.-Evre.
28 C	168	47,88	47,56
2 N	28	7,98	8,41
2 Cl	70,8	20,18	19,88
20 H	20	5,70	6,32
8 O	64	18,26	17,83
$C^{20}N^2Cl^2H^{12},2C^4H^4O^4$	350,8	100,00	100,00

Stammkern $C^{20}H^{14}$.

Cyme. $C^{20}H^{14}$.

GERHARDT u. CAHOURS (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 102; *Ann. Pharm.* 38, 101. — *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 372; *Ann. Pharm.* 38, 345.
Z. DELALANDE (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 368; *Ann. Pharm.* 38, 342.
NOAD. *Ann. Pharm.* 63, 281; *Mem. Chem. Soc.* 3, 421; *Phil. Mag. J.* 32, 15; Ausz. *J. pr. Chem.* 44, 145.
MANSFIELD. *Ann. Pharm.* 69, 162; *Quart. J. Chem. Soc.* 1, 244.
KRAUT. *Dissertation über Cuminol und Cymen.* Göttingen 1854; Ausz. *Ann. Pharm.* 92, 66; *J. pr. Chem.* 64, 159; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 347.
CHURCH. *N. Phil. Mag. J.* 9, 256; *J. pr. Chem.* 65, 384. — *N. Phil. Mag. J.* 13, 415; *J. pr. Chem.* 72, 125; *Ann. Pharm.* 104, 111.
A. W. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 97, 206; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 104.
BARLOW. *Ann. Pharm.* 98, 245.
HAINES. *Quart. J. chem. Soc.* 8, 289; *J. pr. Ch.* 68, 430; *Chem. Centr.* 1856, 593.
LALLEMAND. *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 156; Ausz. *Ann. Pharm.* 102, 119.
SIEVEKING. *Dissertation über Cuminol und Cymen.* Gött. 1857; Ausz. *Ann. Pharm.* 106, 260.
J. TRAPP. *Petersb. Acad. Bull.* 16, 296; *Ann. Pharm.* 108, 386; *J. pr. Chem.* 74, 428.

Cymen, Cymol. Camphogen, DELALANDE. *Camphène. Thymylwasserstoff.*

Vorkommen. Im Römisch-Kümmelöl, dem flüchtigen Oel von Cuminum Cyminum. GERHARDT u. CAHOURS. (Ausbeute vergl. VII, 138.) Im flüchtigen Oel der Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa), TRAPP (vergl. VII, 139); im flüchtigen Oel von Ptychotis ajowan nach HAINES, nicht nach STENHOUSE (vergl. unten bei Thymol). Im flüchtigen Thymianöl, LALLEMAND. Bildet, mit Thymen gemengt, den gröfsten Theil des unter 180° übergehenden Antheils, durch Schütteln mit Vitriolöl, welches Thymen löst, während Cyme aufschwimmt, zu gewinnen. LALLEMAND.

Bildung. 1. Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, in das leichte, zum gröfsern Theil in das schwere Steinkohlentheeröl übergehend. MANSFIELD. — 2. Beim Destilliren von Campher mit wasserfreier Phosphorsäure, DELALANDE, mit Chlorzink, GERHARDT. — 3. Beim Einwirken von feuchter Kohlensäure auf Terpenthinöl bei schwacher Rothglühhitze entsteht unter Entwicklung von Kohlenoxydgas ein Oel von der Zusammensetzung des Cyme ($C^{20}H^{16} + 2CO^2 = C^{20}H^{14} + 2HO + 2CO$.) DEVILLE. (*Ann. Chim Phys.* 75, 66.) — 4. Beim Kochen von Cuminalkohol mit weingeistigem Kali. KRAUT. — 5. Destillirt man gereinigtes Wermuthöl wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure, zuletzt über Kalium, so wird dem Cyme ähnliche oder gleiche Verbindung erhalten. LEBLANC. (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 334.) — 6. Wurmsamenöl (das flüchtige Oel des officinellen Semen Cynae) hält kein Cyme fertig gebildet, aber aus dem im Wurmsamenöl enthaltenen Cinaeben ($C^{10}H^8$ oder $C^{20}H^{16}$) und Cinaebencampher ($C^{10}H^9O$ oder $C^{20}H^{18}O^2$) entsteht Cyme beim Erhitzen mit Iod oder mit verdünnter Salpetersäure neben anderen Oelen. — a. Destillirt man Wurmsamenöl mit Iod, schüttelt das Product mit Kalilauge, dann noch mit Quecksilber oder Stücken Kalihydrat, so wird ein Gemenge von Cyme, Cinaeben und Cinaebencampher erhalten. — b. Destillirt man Wurmsamenöl mit 2 Maafs Salpetersäure von 1,16 spec. Gew., so erfolgt beim Erwärmen Entwicklung von Salpetergas und flüchtige Oele gehen über. Zugleich entsteht Harz, das bei längerem Kochen mit noch 2 Maafs Salpetersäure in Toluylsäure und Nitrotoluylsäure und andere Producte übergeführt wird. Hiernach nimmt HIRZEL die Bildung von Cyme an, das sogleich weiter

verändert wird. HIRZEL (*Zeitschr. Pharm.* 1854, 23 u. 67; 1855, 84 u. 181). Vergl. auch unten, Wurmsamenmöl.

Darstellung. A. *Aus Römisch-Kümmelöl.* — 1. Man rectificirt den bei der gebrochenen Destillation des Römisch-Kümmelöls unter 200° übergehenden Theil über schmelzendem Aetzkali, wo alles Cuminol als cuminsaures Kali zurückbleibt. GERHARDT u. CAHOURS. So werden 41—44 Proc. vom Römisch-Kümmelöl erhalten. NOAD. — 2. Man verfährt zur Abscheidung des Cuminols nach VII, 139, trocknet und rectificirt das erhaltene Cyme. — 3. Will man das Cuminol nicht oder nur als Cuminsäure gewinnen, so zerlegt man das Römisch-Kümmelöl mit weingeistigem Kali nach VII, 143. KRAUT.

B. *Aus Steinkohlentheeröl.* — Man verfährt nach V, 623.

C. *Aus Campher.* — Man destillirt Campher wiederholt mit wasserfreier Phosphorsäure, DELALANDE, oder besser mit geschmolzenem Chlorzink, indem man in einer geräumigen tubulirten Retorte einige Stücke Chlorzink zum anfangenden Schmelzen erhitzt, dann in kleinen Antheilen Campher einträgt, wo das Gemenge sich leicht aufbläht und schwärzt und ein noch sehr campherhaltiges Destillat übergeht, das man durch wiederholtes Rectificiren über Chlorzink reinigt. So erhält man mit verhältnissmäfsig wenig Chlorzink viel Cyme. GERHARDT (*Traité* 3, 608).

Eigenschaften. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel. GERHARDT u. CAHOURS. Kocht bei 170,7°, CHURCH; 171 MANSFIELD; 171,5 NOAD; 175 GERHARDT u. CAHOURS, DELALANDE, LALLEMAND; bei 177,5, mit Berücksichtigung der für die niedrigere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens nöthigen Correction. H. KOPP (*Ann. Pharm.* 94, 319). Aus Römisch-Kümmelöl bereitetes Cyme kocht nach dem Rectificiren über Natrium bei 170,7°, aber nach dem Behandeln mit Vitriolöl in der Wärme und Abscheiden durch Wasser bei 175—176°, wie das aus Campher mit Chlorzink bereitete. CHURCH.

Spec. Gew. = 0,845 bei 26°,7, HAINES; 0,857 bei 16°, NOAD; 0,860 bei 13°, DELALANDE; 0,860 bei 15° und 0,861 bei 14°, GERHARDT u. CAHOURS; 0,8678 bei 12°6 = 0,8778 bei 0°, KOPP. — Riecht angenehm nach Citronen, GERHARDT u. CAHOURS, NOAD; aus Campher bereitet anders (campherartig, NOAD), GERHARDT u. CAHOURS, aber behandelt man aus Römisch-Kümmelöl bereitetes Cyme mit warmem Vitriolöl und scheidet es durch Wasser aus, so riecht es wie das aus Campher bereitete. GERHARDT. Riecht, aus Ptychotis erhalten, süfslich, räucherlich. HAINES. Luftbeständig. GERHARDT u. CAHOURS. Dampfdichte = 4,64, GERHARDT u. CAHOURS; 4,69, DELALANDE.

			GERHARDT u. CAHOURS. Mittel.	DELALANDE.	LEBLANC.	KRAUT. Mittel.	HAINES. Mittel.
20 C	120	89,56	89,07	88,75	88,9	88,95	89,87
14 H	14	10,44	10,83	10,38	10,6	10,81	10,66
$C^{20}H^{14}$	134	100,00	99,90	99,13	99,5	99,76	100,53

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	14	0,9702
Cyme-Dampf	2	9,2902
	1	4,6451

Aus Römisch-Kümmelöl, GERHARDT u. CAHOURS; aus Campher, DELALANDE; aus Wermuthöl, LEBLANC; aus Ptychotis-Oel, HAINES; aus Cuminalkohol dargestellt, KRAUT.

Zersetzungen. 1. Aus Thymianöl dargestelltes und mit Thymen gemengtes Cyme wird im Lichte nach mehrmonatlichem Durchleiten von Luft dickflüssig, dunkelroth und verschwindet zum Theil, worauf wässriges Kali dem Gemenge Thymol entzieht. LALLEMAND. — 2. Kalte *rauchende Schwefelsäure* löst das Cyme mit dunkelrother Farbe, ohne Entwicklung von schwefliger Säure und bildet Cymeschwefelsäure. GERHARDT u. CAHOURS, DELALANDE. Gemeines Vitriolöl ist ohne Wirkung. GERHARDT u. CAHOURS. Dem Dampf von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetes Cyme färbt sich roth, endlich schwarz, wird dickflüssig und bildet mit Wasser schwach gefärbte, bei Ueberschuss von Schwefelsäure oder bei zu raschem Einleiten derselben dunkle Lösung von Cymeschwefelsäure, aus der sich beim Stehen dickes Oel ausscheidet, welches noch viel Cyme enthält. Dabei bildet sich kein dem Sulfifune entsprechendes Product. SIEVEKING. — 3. *Brom* und *Chlor* vereinigen sich bei Gegenwart von Wasser direct und ohne Salzsäureentwicklung mit Cyme und bilden Hydrobrom-Bromcyme und Hydrochlor-Chlorcyme. SIEVEKING. Trocknes Chlor erwärmt, bräunt und verkohlt Cyme. Bei langsamem wiederholten Destilliren von Cyme im Chlorstrom wird Salzsäure entwickelt und endlich zwischen 170° und 230° übergehendes Oel mit 10,7 Proc. Chlor erhalten, dem ähnlich, welches durch weingeistiges Kali aus Hydrochlor-Chlorcyme erzeugt wird. SIEVEKING. — Nach GERHARDT u. CAHOURS entwickeln Brom und Chlor Hydrobrom- oder Hydrochlorgas und bilden brom- und chlorhaltiges, beim Destilliren zersetzbares Product. — Cyme verschluckt kein Salzsäuregas, LALLEMAND. — 4. Bildet bei vorsichtigem Vermischen mit stark erkälteter (rauchender?) *Salpetersäure* Nitrocyme, BARLOW, wird durch mäfsig verdünnte Salpetersäure bei Mittelwärme nicht verändert, aber durch Kochen damit in eine eigenthümliche Säure, GERHARDT u. CAHOURS, in Toluylsäure (VI, 383) und Nitrotoluylsäure (VI, 395) übergeführt. NOAD. — 5. Wird durch stark erkältete *Salpeterschwefelsäure* kaum verändert, durch Erwärmen damit auf 50° in ein Oel übergeführt, aus dem sich nach längerer Zeit Binitrocyme ausscheidet. KRAUT. — 6. Wird durch *Aetzkali* durchaus nicht verändert. GERHARDT u. CAHOURS. — 7. Wird durch Erhitzen mit *2fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* in Insolinsäure (VI, 671) verwandelt. HOFMANN. Wird davon lebhaft angegriffen und in ein durch Aetzkali unveränderliches Oel verwandelt. GERHARDT u. CAHOURS. Wird durch anhaltendes Digeriren mit Chromsäure nicht zersetzt. NOAD. — 8. Wird durch Digeriren mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* nicht verändert. NOAD. — 9. Erstarrt mit *Uebermangansäure* zum Brei von Manganoxydhydrat, ohne dass eine besondere Säure entsteht. NOAD.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. Verbindet sich nicht mit zweifachschwefligsauren Alkalien. BERTAGNINI (*Ann. Pharm.* 85, 186). Löst sich leicht in *Weingeist, Aether* und *fetten Oelen*. GERHARDT u. CAHOURS.

Anhang zu Cyme.

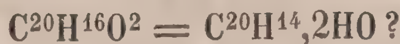
α-Cyme. $C^{20}H^{14}$.

BARLOW. *Ann. Pharm.* 98, 245.

Als BARLOW Nitrocyme mit einem Brei von Essigsäure und Eisenfeile behandelte, wurde aufser Cymidin ein in Salzsäure unlösliches Oel erhalten,

das nach wiederholtem Rectificiren bei 175° kochte, 89,21 Proc. C und 10,67 Proc. H hielt, also die Zusammensetzung des Cyme hatte, aber als es mit rauchender Salpetersäure behandelt wurde, Nitrocyme von geringerem spec. Gew. als Wasser lieferte, daher BARLOW es als α-Cyme von diesem unterscheidet.

Caryophyllin.



$C^{20}H^{16}O^2 = C^{20}H^{14},2HO$?

LODIBERT (1825). *J. Pharm.* 11, 101; *N. Tr.* 11, 1, 108; Ausz. *Kastn. Arch.* 5, 463; *Repert.* 22, 134.
BONASTRE. *J. Pharm.* 11, 103; *N. Tr.* 11, 1, 112; Ausz. *Kastn. Arch.* 5, 463; *Repert.* 22, 134. — *J. Pharm.* 13, 519.
CHAZEREAU. *J. Pharm.* 12, 258.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys* 53, 169; *Ann. Pharm.* 9, 73; *Pogg.* 29, 90.
MYLIUS. *J. pr. Chem.* 22, 105.
JAHN. *Ann. Pharm.* 19, 333.
MUSPRATT. *Pharm. J. Trans.* 10, 343; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1850, 510.

Nelkencampher. — Von LODIBERT und BAGET entdeckt.

Vorkommen. Findet sich reichlich in den ostindischen Gewürznelken, in geringerer Menge in denen von Bourbon, nicht in denen von Cayenne. LODIBERT, BONASTRE. Es ist unentschieden, ob der aus Nelkenöl nach BIZIO (*Brugn. Giorn.* 19, 360) sich in der Kälte absetzende Campher mit Caryophyllin identisch ist.

Darstellung. Man lässt Gewürznelken mit kaltem Weingeist übergossen 14 Tage oder so lange stehen, als sich der krystallische Absatz von Caryophyllin noch vermehrt, und sammelt denselben auf dem Filter. LODIBERT. Durch Kochen mit wässrigem Natron entzieht man ihnen das anhängende Harz. BONASTRE. MYLIUS wäscht das aus Nelkentinctur freiwillig ausgeschiedene Caryophyllin mit kaltem Weingeist und krystallisirt es aus kochendem um. — MUSPRATT zieht Gewürznelken mit Aether aus, scheidet das Caryophyllin durch Wasser ab und reinigt es durch Behandeln mit Ammoniak. Man erhält etwa 3 Proc. vom Gewicht der Nelken. BONASTRE.

Eigenschaften. Aus strahlig vereinigten, weifsen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Kugeln, etwas rauh beim Anfühlen, beim Reiben nicht phosphorescirend. BONASTRE. Schmilzt in der Wärme wie ein Harz, BONASTRE, sintert bei 320° etwas zusammen, aber schmilzt erst über 330° zum schwach gelben Glase, das beim Erkalten zu Krystallwarzen erstarrt, bei erneutem stärkeren Erhitzen wiederum schmilzt und nun beim Erkalten mit vielen Rissen zerspringt. Abermals erwärmt, wird dieses Glas weifs und trübe, wie von beginnender Krystallisation, schmilzt wieder klar und zerspringt beim Abkühlen plötzlich. Nach dem stärkeren Erhitzen ist es viel leichter in Weingeist mit gelber Farbe löslich geworden und hat sich zugleich in einen bittern und zusammenziehenden Stoff verwandelt. MYLIUS. Fängt bei 280° an zu verdampfen (mit schwachem Harzgeruch, BONASTRE), ohne Färbung und ohne zu schmelzen, und lässt sich im Luftbade zwischen 280 und 290° (bei 285°, MUSPRATT) vollständig sublimiren. MYLIUS. Geruchlos, geschmacklos. Neutral. BONASTRE.

			DUMAS. Mittel.	MYLIUS. Mittel.
20 C	120	78,94	78,13	78,14
16 H	16	10,53	10,48	10,65
2 O	16	10,53	11,39	11,21
$C^{20}H^{16}O^2$	152	100,00	100,00	100,00

Auch ETTLING (*Liebig, Org. Chem.* 338) und MUSPRATT erhielten der Formel $C^{20}H^{16}O^2$ entsprechende Zahlen.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* mit lebhafter, weifser, rufsender Flamme. JAHN. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit rosenrother, dann blutrother Farbe, BONASTRE, färbt sich damit orange, dann blutroth, beim Erhitzen geht diese Farbe in Karminroth, dann in Braun über unter Entwicklung von schwefliger Säure. Aus der kalt bereiteten Lösung in Vitriolöl wird durch Wasser unter völliger Entfärbung unverändertes Caryophyllin gefällt, und ebenso wird der Theil des Caryophyllins, welcher sich nicht in Vitriolöl gelöst hatte und in eine weiche blutrothe Masse verwandelt ist, durch Wasser unter Aufschwellen in ein weifses, lockeres, halbkrystallisches Gewebe verwandelt. MYLIUS. — 3. Wird durch kalte *Salpetersäure* nicht verändert (auch nicht durch warme, MYLIUS), durch kochende (durch rauchende unter geringer Salpetergasentwicklung) in ein Harz verwandelt, ohne Kleesäure zu erzeugen. BONASTRE.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*, selbst nicht in kochendem. MYLIUS. JAHN.

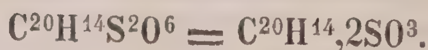
Löst sich nicht in verdünnten *Mineralsäuren*. MYLIUS. Löst sich nach CHAZEREAU in schwefelsäurehaltendem Wasser. Löst sich nicht in reinem und kohlensaurem *Ammoniak* und *Kali*. MYLIUS.

Löst sich etwas in wässrigem *Natron* und etwas mehr in wässrigem *Kali*. BONASTRE.

Löst sich wenig in starker *Essigsäure*, nicht in kaltem, aber in kochendem *Weingeist* und leicht in *Aether*; in diesen beiden Flüssigkeiten um so weniger, je freier von Harz es ist. BONASTRE. Die weingeistige Lösung wird durch Wasserzusatz milchig. JAHN. — Löst sich in rectificirtem *Terpenthinöl*, weniger in *Steinöl*. JAHN.

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns $C^{20}H^{14}$.

Cymeschwefelsäure.



$$C^{20}H^{14}S^2O^6 = C^{20}H^{14},2SO^3.$$

GERHARDT u. CAHOURS (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 106; *J. pr. Chem.* 23, 355; *Ann. Pharm.* 38, 101.
DELALANDE. *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 368; *Ann. Pharm.* 38, 342.
CHURCH. *Phil. Mag. J.* 9, 256; *J. pr. Chem.* 65, 384.
SIEVEKING. *Dissertation über Cuminol und Cymen*, Gött. 1857, 17; Ausz. *Ann. Pharm.* 106, 257; *J. pr. Chem.* 74, 505.

Acide sulfo-cyménique, GERHARDT u. CAHOURS. *Acide sulfo-camphique* DELALANDE. *Sulfocymylsäure*, SIEVEKING. *Acide thymyl-sulfureux*, GERHARDT.

Bildung. (VII, 178). — Auch bei Einwirkung von rauchendem Vitriolöl auf Hydrochlor-Chlorcyme scheint Cymeschwefelsäure zu entstehen. (Vergl. unten) SIEVEKING.

Darstellung. Man löst Cyme in wenig überschüssigem, rauchendem Vitriolöl (wobei nach GERHARDT u. CAHOURS das Gemisch erkältet, nach DELALANDE im Wasserbade erwärmt werden mufs), verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt und verdunstet die Lösung des cymeschwefelsauren Bleioxyds zur Krystallisation. Durch

Zerlegen der wässrigen Lösung der Krystalle mit Hydrothion und Verdunsten des Filtrats im Vacuum wird Cymeschwefelsäure erhalten. DELALANDE. Da die Lösung des Bleisalzes beim Verdunsten leicht zersetzt wird und dunkelbraune Masse lässt, deren Lösung auch durch Hydrothion nicht entfärbt werden kann, so zerlegt SIEVEKING das Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und das gelöste Blei durch Hydrothion und erhält so wässrige Cymeschwefelsäure.

Eigenschaften Kleine, zerfliefsliche Krystalle. DELALANDE.

Zersetzungen 1. Bildet mit rauchender *Salpetersäure* leicht Nitrocymeschwefelsäure, deren Salze beim Erhitzen verpuffen. CHURCH. — 2. Erwärmt sich als getrocknetes Barytsalz beim Zusammenbringen mit Fünffach-Chlorphosphor, liefert gelbliches Destillat, das mit Wasser schweres braunes Oel abscheidet. SIEVEKING.

Verbindungen. Mit den *Metalloxyden* bildet die Cymeschwefelsäure, die *cymeschwefelsauren Salze, sulfo-cyménates.* Diese sind alle löslich, daher die Lösung des Barytsalzes die Metallsalze nicht fällt. GERHARDT u. CAHOURS.

Cymeschwefelsaures Natron. — Man fällt die Lösung des cymeschwefelsauren Baryts mit der genau ausreichenden Menge von kohlensaurem Natron und verdunstet das Filtrat über freiem Feuer.

Feine Nadeln, oder seidenglänzende Blättchen. Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Hält 5 At. Krystallwasser, die erst bei 170° fortgehen. SIEVEKING.

			SIEVEKING.
$C^{20}H^{13}S^2O^6$	213	75,80	
Na	23	8,18	8,22
5 HO	45	16,02	14,80
$C^{20}NaH^{13}S^2O^6 + 5Aq$	281	100,00	

Cymeschwefelsaurer Baryt. — Man sättigt die (gelinde erwärmte, GERHARDT u. CAHOURS) Lösung von Cyme in rauchender Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation.

Durch Erhitzen auf 100°, GERHARDT u. CAHOURS, 130° TRAPP, 170° SIEVEKING, erhält man das trockene Salz.

	Trocken.		GERHARDT u. CAHOURS. Mittel.
20 C	120	42,61	42,15
13 H	13	4,62	4,70
Ba	68,6	24,36	24,10
2 S	32	11,36	11,60
6 O	48	17,05	17,45
$C^{20}BaH^{13}S^2O^6$	281,6	100,00	100,00

Hält mit Cyme aus Cicuta-Oel dargestellt 24,75 Proc. Ba, TRAPP.

Verbindungen mit Wasser. Cymeschwefelsaurer Baryt krystallisirt mit 2 At. GERHARDT u. CAHOURS, 3 At. SIEVEKING, 4 At. Krystallwasser. DELALANDE.

α. Zweifach-gewässert. — Krystallisirt beim Erkalten oder Verdunsten. Stark perlglänzende Blättchen. GERHARDT u. CAHOURS.

			Gerhardt u. Cahours.
20 C	120	40,05	39,90
15 H	15	5,02	5,25
Ba	68,6	22,88	
2 S	32	10,66	
8 O	64	21,39	
$C^{20}BaH^{13}S^2O^6+2Aq$.	299,6	100,00	

β. Dreifach-gewässert. — Krystallisirt beim Erkalten der bis zur Krystallhaut verdunsteten Lösung in perlglänzenden Blättchen von der Form des Brookits. Sieveking.

			Sieveking.
20 C	120	38,9	
13 H	13	4,2	
Ba	68,5	22,2	22,30
2 S	32	10,4	10,03
6 O	48	15,6	
3 HO	27	8,7	8,67
$C^{20}BaH^{13}S^2O^6+3Aq$	308,5	100,0	

γ. Vierfach-gewässert. — Durch Verdunsten und Umkrystallisiren erhaltene Blättchen.

			Delalande.
20 C	120	37,78	35,41
17 H	17	5,35	5,57
Ba	68,6	21,59	
2 S	32	10,07	
10 O	80	25,21	
$C^{20}BaH^{13}S^2O^6+4Aq$	317,6	100,00	

Hält nach Delalande (übereinstimmend mit der von Ihm unrichtig ausgeführten Berechnung des 4fach-gewässerten Salzes) 26,1 Proc. Baryt, was indess dem Barytgehalt des 2fach-gewässerten Salzes näher kommen würde (Rechnung 25,5 BaO).

δ, Wässrige Lösung. — Löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen, die heifs gesättigte erstarrt beim Erkalten. Gerhardt u. Cahours. Schmeckt bitter, dann widrig süfs, zuckerartig.

Einschaltung. Cymeschwefelsaurer Baryt, die Säure $C^{40}H^{28}S^2O^6$ *enthaltend.*

Als Gerhardt u. Cahours rohe Cymeschwefelsäure *kalt* mit kohlensaurem Baryt neutralisirten, erhielten sie ein Mal eine verwirrt-krystallische Masse, welche sich weit leichter in Wasser und Weingeist löste, als das gewöhnliche (heifs bereitete) Salz, und 15,75 Proc. Barium enthielt, daher Gerhardt u. Cahours das Salz für $C^{40}H^{27}BaS^2O^6$ halten (Rechnung 16,4 Ba). Sieveking vermochte dieses Salz nicht zu erhalten.

Cymeschwefelsaurer Kalk. — Wird durch Neutralisiren der rohen Cymeschwefelsäure mit Marmor erhalten. Feine, farblose Blättchen (vom Geschmack des Barytsalzes, Delalande), sehr löslich in Wasser und Weingeist. Verliert bei 150° 1 At. Wasser (7,97 Proc.), dann bei 170° noch 2 At. (13,4 Proc. im Ganzen) und hält dann 7,98 Proc. Ca. ($C^{20}CaH^{13}S^2O^6$ = 8,5 Ca). Sieveking.

Cymeschwefelsaures Bleioxyd. — (Darstellung VII, 180.) Perlglänzende Blättchen, die bei 120° 10,3 Proc. Wasser (4 At. = 10,24 Proc, Aq.) verlieren, ohne sich weiter zu verändern. Delalande.

	Blättchen.		Delalande.
20 C	120	34,02	33,75
PbO	111,8	31,69	31,80
17 H	17	4,82	4,60
2 S	32	9,07	9,40
9 O	72	20,40	20,45
$C^{20}PbH^{13}S^2O^6,+4Aq$	352,8	100,00	100,00

Hält mit aus Cicuta-Oel erhaltenem Cyme bereitet nach dem Trocknen bei 123° 32,56 Proc. Blei ($C^{20}PbH^{13}S^2O^6$ = 32,74 Pb). Trapp.

Cymeschwefelsaures Kupferoxyd. — Wird durch Zersetzen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten. Hellgrüne, seidenglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sieveking.

Cymeschwefelsaures Silberoxyd. — Die Lösung von kohlensaurem Silberoxyd in Cymeschwefelsäure färbt sich beim Verdunsten im Vacuum oder im Wasserbade und lässt braunen Rückstand mit wenigen Krystallnadeln. Sieveking.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{12}O^2$.

Anethol oder Aniscampher.

$C^{20}H^{12}O^2$.

Günther. *Alm.* 1783, 156.
Saussure. *Ann. Chim. Phys.* 13, 280.
J. Dumas. *Ann. Pharm.* 6, 253.
Blanchet u. Sell. *Ann. Pharm.* 6, 2873.
Cahours. *Rev. scient.* 1840, 342; *J. pr. Chem.* 22, 58. Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 274; *J. pr. Chem.* 24, 337; *Ann. Pharm.* 41, 56. — *Compt. rend.* 19, 795. Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 489; *J. pr. Chem.* 36, 421.
Laurent. *Compt. rend.* 10, 531. — 12, 764; *Rev. scient.* 10, 5 u. 376; *J. pr. Chem.* 27, 232.
Gerhardt. *Ann. Chim. Phys.* 72, 167. — *Compt. rend.* 15, 498; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 292, — *Compt. chim.* 1845, 65; *J. pr. Chem.* 36, 267; Ausz. *Compt. rend.* 20, 1440.

Vorzüglich von Cahours, Laurent und Gerhardt untersucht, welcher letztere die chemische Identität des Esdragonöls mit dem Anis- und Fenchelöl erkannte. — Die chemisch gleichen, aber physikalisch verschiedenen Hauptbestandtheile des Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Esdragonöls sind hier unter dem Namen Anethol vereinigt, welcher von Gerhardt früher für das Anisoin vorübergehend gebraucht wurde.

Vorkommen. Die flüchtigen Oele von Anis (Pimpinella Anisum), Fenchel (Anethum Foeniculum), Esdragon (Artemisia Dracunculus) und Sternanis (Illicium anisatum) bestehen fast ganz aus Anethol, und zwar die von Anis, Fenchel und Sternanis auch bei gleicher Bereitungsweise in einigen Fällen aus festem krystallisirbaren, in anderen Fällen aus flüssigem Anethol, und enthalten daneben meistens geringe Mengen eines dem Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoffes. Das Anethol findet sich in den Pflanzen fertig gebildet, es schei-

det sich nach MOHR aus gestofsenem, lange liegendem Fenchelsamen zuweilen in Gestalt einer lockeren Wolle (*Comment. zur preuss. Pharmakopoe* 2, 207).

Abscheidung: a. *des festen Anethols (Anis-Fenchel-Camphers) aus Anis, Fenchel oder Sternanisöl.* (Vergl. VII, 183.) Man lässt das käufliche Oel bei 0° erstarren und presst es zwischen Fliefspapier, SAUSSURE, so lange dieses noch davon aufsaugt, worauf man es 2 bis 3 Mal aus Weingeist von 0,85 spec. Gew., CAHOURS, aus warmem Weingeist von 90 Proc. umkrystallisirt und anhängenden Weingeist durch Schmelzen entfernt. BLANCHET u. SELL. Aus dem mit dem Fenchelöl übergehenden Wasser scheidet sich beim Aufbewahren Anethol in breiten, weifsen Blättern. BIZIO (*Brugn. Giorn.* 19, 360).

b. *Des flüssigen Anethols aus Fenchelöl oder Esdragonöl.* — Man unterwirft Fenchelöl der gebrochenen Destillation und sammelt das bei 225° Uebergehende, CAHOURS; oder man verfährt ebenso mit Esdragonöl und sammelt das bei 206° Uebergehende, LAURENT; man sammelt das zuletzt Uebergehende, welches man rectificirt, bis ein Product von constantem Siedepunkt erhalten wird. GERHARDT.

Eigenschaften. Zeigt durchaus verschiedene Eigenschaften, je nachdem es aus einem oder dem andern der genannten Oele erhalten wurde. (Vergl. VII, 183.)

a. *Festes Anethol aus Anis-, Fenchel- oder Sternanisöl. — Aniscampher.* — Weifse, körnige Masse, SAUSSURE. Weifse, glänzende Blättchen, CAHOURS. Hart wie weifser Zucker, SAUSRURE, zerreiblich besonders bei 0°, schmilzt bei 16°, BLANCHET u. SELL, 18° CAHOURS, 20° SAUSSURE, im frischen Zustande über 15°, nach 1jährigem Aufbewahren über 20°, BIZIO. Kocht bei 220°, BLANCHET u. SELL, 222°, fast ohne Zersetzung, CAHOURS, und ohne Aenderung des Schmelzpunktes, BLANCHET u. SELL. Spec. Gew. des festen bei 12° = 1,044, des geschmolzenen bei 25° = 0,9849; bei 50° 0,9669, bei 94° = 0,9256, das spec. Gewicht des Wassers bei 12° = 1 gesetzt. SAUSSURE. Riecht schwächer und angenehmer als Anisöl. Dampfdichte = 5,19 bei 338°, bei niedrigeren Temperaturen gröfser, CAHOURS (*Compt. rend.* 20, 51; *Pogg.* 65, 420). Vergl IV, 50. Luftbeständig, BLANCHET u. SELL. Verdampft bei gleicher Temperatur schwieriger als gemeiner Campher. GÜNTHER.

b. *Flüssiges Anethol aus Fenchelöl.* — Oel, das bei — 10° nicht erstarrt. Leichter als Wasser. Kocht bei 225°. CAHOURS. (Vergl. VII, 183.)

c. *Flüssiges Anethol aus Esdragonöl.* — Farbloses, leichtflüssiges Oel, vom Geruch und Geschmack des Esdragonöls. LAURENT. Riecht dem Anisöl ähnlich. GERHARDT. Spec. Gew. 0,945 bei 15°. Kocht bei 206°. Dampfdichte = 6,157, LAURENT; 5,34 GERHARDT. Luftbeständig. LAURFNT.

			DUMAS.	BLANCHET u. SELL.	CAHOURS.	LAURENT.	GERHARDT.
20 C	120	81,08	80,18	80,71	80,96	81,00	80,81
12 H	12	8,11	8,28	8,13	8,12	8,85	8,46
2 O	16	10,81	11,54	11,16	10,92	10,15	10,73
$C^{20}H^{12}O^{2}$	148	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	12	0,8316
O-Gas	1	1,1093
Anethol-Dampf	2	10,2609
	1	5,1305

Festes Anethol aus Anisöl, DUMAS, flüssiges aus Esdragonöl, LAURENT, GERHARDT. BLANCHET u. SELL untersuchten festes Anethol aus Anis- und Fenchelöl, CAHOURS festes aus Anisöl und flüssiges aus Fenchelöl mit gleichen Resultaten. — Für die Zusammensetzung des Esdragonöls gab LAURENT früher die Formel $C^{24}H^{16}O^{2}$ und $C^{32}H^{31}O^{3}$.

Zersetzungen. 1. Anethol verliert, wenn es im flüssigen Zustande der Luft ausgesetzt wird, allmählich die Fähigkeit zu krystallisiren, CAHOURS, und verharzt endlich. SAUSSURE. Geschmolzenes, nicht das feste Anethol, verschluckt an der Luft Sauerstoff und verdickt sich. BLANCHET u. SELL. (Vergl. VII, 184.) — 2. Anethol ist entzündlich und *brennt* leicht mit rother, rufsender Flamme. GÜNTHER, LAURENT.

3. Wird durch *Phosphorsäurehydrat* in Anisoïn verwandelt. Liefert beim Destilliren mit *wasserfreier Phosphorsäure* keinen Kohlenwasserstoff, sondern geht in Anisoïn über, von dem ein Theil bei der Destillation wieder zersetzt wird. CAHOURS.

4. Mit kleinen Mengen *Vitriolöl* versetzt, erhitzt sich Anisöl, färbt sich schön blutroth und wird zu Anisoïn. Es löst sich in 3 bis 4 Th. Vitriolöl (auch rauchendem) völlig, nach 24 Stunden scheidet Wasser einen Theil als verändertes Oel ab, ein anderer Theil bleibt (wohl als Anetholschwefelsäure) gelöst. CAHOURS. Esdragonöl bräunt und verharzt sich mit rauchender Schwefelsäure, durch Wasserzusatz wird Anisoïn gefällt, während ein Theil in Verbindung mit Schwefelsäure gelöst bleibt. LAURENT.

5. Festes Anethol wird in Berührung mit *Schwefligsäuregas* (oder *Hydrochlor*, vgl. VII, 187) flüssig, verschluckt eine bei Druck und Kälte zunehmende Menge Gas, entwickelt dann allmählich wenig Kohlensäure und bleibt auch nach dem Wiederaustreiben des Gases flüssig. BINEAU (*N. Ann. Chim. Phys.* 24, 335).

6. Löst bei Mittelwärme *Iod* ruhig auf, verdickt sich nach einigen Stunden und ist nach einigen Tagen in ein braunes, sprödes Harz verwandelt. GUIGOT (*J. phys.* 5, 230). Dieses ist ohne Zweifel Anisoïn. KRAUT. — Erstarrt beim Eintropfen in wässriges Iodkalium, das mit Iod gesättigt ist, zur harten, zerreiblichen Masse von Anisoïn. WILL u. RHODIUS (*Ann. Pharm.* 65, 230). Vergl. unten.

7. *Brom* zu Aniscampher getröpfelt, entwickelt viel Wärme und Hydrobromgas, wird farblos und bildet krystallisirbares Tribromanethol. Fenchelöl bildet mit Brom zähflüssiges Product. CAHOURS.

8. Trocknes *Chlorgas* wird vom Anisöl rasch verschluckt unter Freiwerden von Wärme und Salzsäuregas. Die entstehenden, bei Mittelwärme zähen und halbflüssigen Producte sind um so chlorreicher, je länger man Chlor einwirken liefs, so dass zuerst Trichloranethol, dann, wenn man durch gelindes Erwärmen die Einwirkung des Chlors unterstützte, $C^{20}Cl^{4\frac{1}{2}}H^{7\frac{1}{2}}O^{2}$ entsteht, dem vielleicht im Sonnenlichte noch mehr Chlor zugeführt werden kann. CAHOURS.

Esdragonöl verdickt sich im Chlorgase, entwickelt Wärme und saure Dämpfe und bildet LAURENT's Chlorure de dragonyle.

9. Esdragon- und Sternanisöl bilden beim Destilliren mit 8 Th. *Chlorkalk* und 24 Th. Wasser Chloroform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485; *J. pr. Chem.* 56, 238).

9a. Uebergiefst man *chlorsaures Kali* mit Anisöl und fügt einige Tropfen Vitriolöl hinzu, so tritt Entzündung ein. A. VOGEL jun. (*Ann. Pharm.* 74, 114).

10. *Fünffach-Chlorphosphor* wirkt heftig auf Anethol ein, entwickelt Hydrochlor, bildet Chlorphosphorsäure und ein durch Wasser fällbares chlorhaltendes Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar ist und $C^{20}H^{12}Cl^2$ zu sein scheint. KRAUT.

11. *Salpetersäure* bildet mit Anethol je nach Concentration, Temperatur und Dauer der Einwirkung Anisoïnsäure, oder neben Oxalsäure und Kohlensäure anisylige Säure, Anissäure und endlich Nitranissäure. Bei Einwirkung *rauchender Salpetersäure* entsteht Binitranisoïn. Erhitzt man Sternanisöl mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bis das Oel zu Boden sinkt, so entsteht Anisoïnsäure (vgl. unten). LIMPRICHT u. RITTER (*Ann. Pharm.* 97, 364). — Beim Erhitzen von Anisöl mit verdünnter Salpetersäure (mit 3 Maafs Salpetersäure von 14° Bm., CANNIZARO u. BERTAGNINI) sinkt dasselbe zu Boden und wird in anisylige Säure (VI, 485) verwandelt. Durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure von 23 bis 24° wird unter wenig heftiger Einwirkung braunes Harz (Anisoïn? KR.) und Anissäure (VI, 487) gebildet. CAHOURS. Salpetersäure von 34 bis 36° wirkt sehr heftig ein, bildet zuerst anisylige Säure als schweres Oel, das nach längerer Einwirkung verschwindet, worauf durch Wasserzusatz gelbe Flocken von Nitranissäure (VI, 501) fallen. Rauchende Salpetersäure bildet unter stürmischer Einwirkung und reichlicher Entwicklung rother Dämpfe Binitranisoïn. CAHOURS. — Kalte gewöhnliche Salpetersäure wirkt nicht auf Esdragonöl, aber bewirkt beim Erwärmen heftige Gasentwicklung, verdickt das Oel, bläht es auf und macht es endlich zum braunen krystallischen Harz erstarren, einem Gemenge von Anissäure, Anis-Nitranissäure (VI, 504), Nitranissäure und braunem Harz, welches letztere durch Salpetersäure noch in diese Säuren verwandelt werden kann. LAURENT.

12. Durch Kochen mit concentrirtem wässrigen *Aetzkali* oder durch schmelzendes Kalihydrat wird Anethol durchaus nicht verändert. CAHOURS. LAURENT. GERHARDT. Auch nicht durch weingeistiges Kali. KRAUT. Es wird beim Erhitzen mit *Kalk-Natronhydrat* im zugeschmolzenen Rohr bei 300° angegriffen, wie es scheint unter Wasserstoffentwicklung, wobei sich eine geringe Menge einer eigenthümlichen, der Cuminsäure isomeren Säure zu bilden scheint. GERHARDT. Es wird beim Ueberleiten über schwach glühenden Natronkalk zum Theil verkohlt, zum Theil unzersetzt verflüchtigt, eine Säure konnte weder in der wässrigen Lösung der erhitzten Masse, noch im Rückstande aufgefunden werden. KRAUT.

13. Ein Gemenge von *chromsaurem Kali* und Schwefelsäure verwandelt Anethol unter heftigem Aufschäumen in Anissäure, während zugleich Essigsäure übergeht. PERSOZ. HEMPEL. (Vergl. VI, 489.) Auch ROCHLEDER (*Ann. Pharm.* 37, 347) bemerkte die Bildung einer besonderen Säure beim Erhitzen von Fenchelöl mit 2fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

14. Anethol verdickt sich mit *Zweifach-Chlorzinn* (oder *Dreifach-Chlorantimon*) zur rothen, steifen Masse, in welcher einzelne Krystallnadeln bemerkbar sind, und aus welcher Wasser, Weingeist oder Aether Anisoïn ausscheiden. GERHARDT. 15. Beim Destilliren

über schmelzendes *Chlorzink* wird Anethol in ein Gemenge von Metanethol und Metanetholcampher verwandelt. GERHARDT.

15. Erhitzt man Anethol mit gleichviel *Chlorbenzoyl* im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120—140°, so wird es dickflüssig und braun. Beim Destilliren des Products geht ohne Entwicklung von Hydrochlor das meiste Chlorbenzoyl über, während beim weiteren Erhitzen zersetzbarer Rückstand bleibt, der Anisoïn zu sein scheint. KRAUT.

Verbindungen. Anethol löst sich etwas in *Wasser*, und zwar das feste schwieriger als das flüssige, ihm seinen Geruch und Geschmack ertheilend. Das feste krystallisirt aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in langen Nadeln. GÜNTHER.

Mit Salzsäure. — Schon von HOMBERG (*Crell N. chem. Arch.* 3, 242) und SAUSSURE bemerkt. — Anethol verschluckt 19,83 Proc. trocknes Salzsäuregas und bildet die Verbindung $C^{20}H^{12}O^{2}$,HCl. CAHOURS. (Rechnung = 19,78 HCl.). Das feste wird dabei zur wasserhellen Flüssigkeit, welche von selbst nach einigen Stunden schön roth wird und nach einigen Tagen $\frac{1}{3}$ vom verschluckten Gase entwickelt. Wasser benimmt die rothe Farbe und liefert weifses, undurchsichtiges, dickes Gemisch. SAUSSURE.

Anethol vereinigt sich nicht mit den 2fach-schwefligsauren Alkalien. BERTAGNINI (*Ann. Pharm.* 85, 180)

Löst sich in *Weingeist* und nach allen Verhältnissen in *Aether*. Festes Anethol löst sich schwieriger in Weingeist als flüssiges. BLANCHET u. SELL. Die Lösung wird nicht durch Wasser gefällt. GÜNTHER. Anethol aus Esdragonöl löst sich im gleichen Maafs warmen Weingeists. LAURENT. Festes Anethol aus Anisöl löst sich bei 10° in 4, bei 15° in 0,6 Th. Weingeist von 0,806 spec. Gew., SAUSSURE, und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten des Weingeists bei 5°. BIZIO.

Löst sich in 10 Th. *Terpenthinöl* und in ebenso viel *Mandelöl* beim Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten. GÜNTHER.

Anhang zu Anethol.

Oele, welche fast ganz aus Anethol bestehen.

a. *Anisöl.* Wird aus den zerstofsenen Samen von Pimpinella Anisum durch Destillation mit der 6fachen Wassermenge bereitet. (*Pharm. boruss. ed.* 6.) — Wird meistens aus der Anisspreu erhalten, von der 100 Pfund $10\frac{1}{2}$ Unze Oel liefern. MARTIUS. 100 Pfund Anissamen liefern $26\frac{1}{4}$, VAN HEES, (*N. Br. Arch.* 61, 18); $32\frac{1}{2}$ ZELLER (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 148); $33\frac{1}{3}$ Unze, MARTIUS (*Repert.* 39, 238).

Farblos oder gelblich, SAUSSURE. Gelb, BLANCHET u. SELL. Spec. Gew. 0,977 bis 0,98 bei 20°, VAN HEES, 0,9857 bei 25°, SAUSSURE, 0,991° bei 17°5, TREMLICH, 1,075 bei 25°, CHARDIN, des frisch bereiteten Oels 0,979, des alten Oels 0,9835 bei 25°, MARTIUS, also verschieden nach Menge des darin enthaltenen Camphers, BLANCHET u. SELL. Besteht zu $\frac{3}{4}$ aus flüssigem und zu $\frac{1}{4}$, SAUSSURE, BLANCHET u. SELL, $\frac{4}{5}$ CAHOURS, aus Campher, der (jedoch nicht aus jedem Oel [vergl. VII, 183], BLANCHET u. SELL) bei 10°, BLANCHET u. SELL, 12 bis 14°, TREMLICH, herauskrystallisirt, bisweilen jedoch erst beim Oeffnen und Schütteln des Gefäfses und dann augenblicklich, BUCHNER. Krystallisirt um so schwieriger, je älter es ist, GEOFFROY, BUCHNER. Das aus Samen erhaltene Oel ist dünnflüssiger als das aus der Spreu erhaltene, welches eher krystallisirt und mehr Campher enthält. MARTIUS. Schmilzt bei 17°. SAUSSURE. Wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme dickflüssig, BLANCHET u. SELL, verharzt, wird aber nicht sauer, erst zuletzt bildet sich

Essigsäure. Bizio. Löst sich bei 25° in 2,4 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew., in kaltem Weingeist von 0,806 spec. Gew. nach jedem Verhältniss, Saussure. Hält 80,25 Proc. Kohle, 8,55 Wasserstoff und 11,2 Sauerstoff. Blanchet u. Sell.

b. *Fenchelöl.* Wird aus den Samen von Anethum Foeniculum wie das Anisöl (VII, 187) erhalten. — 100 Pfund Samen geben 50 Unzen Oel, van Hees. Zeller. Farblos oder gelblich. Lewis. Gesteht unter 10°, Marguerон (*J. Phys.* 45, 136), bleibt jedoch häufig auch bei niedrigen Temperaturen flüssig. Spec. Gew. 0,896 bei 15° Chardin, 0,968 bei 20°, van Hees, 0,997 Lewis, Hasse. Riecht dem Fenchelsamen ähnlich, Blanchet u. Sell. Schmeckt milde, süfslich. Hält nach Göbel 75,4 Proc. C, 10,0 H und 14,6 O; nach Blanchet u. Sell 76,14 Proc. C, 8,49 H und 14,37 O. Besteht fast ganz aus 2 Oelen, einem leichten, bei 185° bis 190° flüchtigen, dem Terpenthinöl isomeren, und aus Anethol (bald aus festem, bald aus flüssigem). Cahours.

Der *leichter flüchtige Theil* des Fenchelöls hält 87,86 Proc. C, 11,37 H und 0,77 O, Cahours, ist jedoch schwierig vom Anethol völlig zu befreien. Er verdickt und trübt sich beim Einleiten von Stickoxydgas und scheidet dann auf Zusatz von Weingeist von 0,8 spec. Gew. eine weifse, eigenthümliche Materie = $C^{60}H^{48}N^{8}O^{16}$ ab. Diese bildet feine, weifse, seidenglänzende Nadeln, die bei 100° gelb und bei höherer Temperatur völlig zerstört werden. (Sie löst sich in concentrirter Kalilauge und wird durch Säuren gefällt. Sie löst sich in *Aether*, aber kaum in Weingeist von 0,80, und wenig in absolutem Weingeist. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys* 2, 303). Sie entwickelt beim Erhitzen mit Natronhydrat Ammoniak, ein die Augen reizendes Gas und ein Oel von Steinölgeruch. Sie wird von unterschwefligsaurem Natron nicht angegriffen. Bei Mittelwärme mit Hydrothion-Ammoniak, dann mit einer Säure behandelt, gibt sie einen beim Erhitzen schwach verpuffenden Niederschlag. Mit Hydrothion-Ammoniak gekocht, löst sie sich mit brauner Farbe, scheidet Schwefel ab und entwickelt starken Bittermandelgeruch. Chiozza (*Gerhardt, Traité* 3, 357).

	Berechnung nach Cahours.		Cahours. Mittel.
60 C	360	55,55	55,41
48 H	48	7,40	7,41
8 N	112	17,28	17,19
16 O	128	19,77	19,99
$3C^{20}H^{16},NO^2$	648	100,00	100,00

c. *Sternanisöl.* Aus den Samen von Illicium anisatum. 100 Pfund Samen liefern 40 Unzen Oel, van Hees, 35 Unzen, Zeller. Anfangs wasserhelles, nach einigen Wochen gelblich werdendes, dünnflüssiges Oel. Gesteht bei 2°,5 noch nicht. Meissner. Setzt Campher ab, dem Aniscampher identisch. Cahours. Spec. Gew. 0,976 bei 20°, van Hees. Schmeckt süfs, schmeckt und riecht anisartig. Löst sich leicht in Weingeist und Aether. Meissner (*Alman.* 1818, 63).

d. *Esdragonöl.* Durch Destillation der Blätter von Artemisia Dracunculus mit Wasser erhalten. — Spec. Gew. 0,9356. Chardin-Hardancourt. Besteht nach Laurent ganz aus Anethol und siedet bei 200 bis 206°. Es enthält nach Gerhardt neben Anethol höchst geringe Mengen eines leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffs.

Anisoïn.



$C^{20}H^{12}O^2$.

Gerhardt (1839). *Ann. Chim. Phys.* 72, 167. — Ausführl. *Compt. chim.* 1845, 65; *J. pr. Chem.* 36, 267. Ausz. *Compt. rend.* 20, 1440.

Cahours. *Rev. scient.* 1840, 342; *J. pr. Chem.* 22, 59. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 284; *J. pr. Chem.* 24, 344.

Laurent. *Rev. scient.* 10, 5; *J. pr. Chem.* 27, 232.
Will u. Rhodius. *Ann. Pharm.* 65, 230; *Pharm. Centr.* 1848, 230.
Uelsmann u. Kraut. *J. pr. Chem.* 77, 490.

Anisoïne. — Harzige Varietät d der Gattung Anethol. Gerhardt.

Von Unverdorben 1826 (*Pogg* 8, 484) zuerst beobachtet, dann aufs Neue von Gerhardt entdeckt und untersucht. Uelsmann u. Kraut zeigten, dass das von Will u. Rhodius durch Einwirkung von Iod auf Anisöl erhaltene Product Anisoïn sei, wie Gerhardt (*N. J. Pharm.* 14, 130) bereits vermuthet hatte.

Bildung. Beim Einwirken von Zweifach-Chlorzinn oder Dreifach-Chlorantimon, Gerhardt, von Phosphorsäure oder Vitriolöl, Cahours, von Iod in Iodkalium gelöst, Will u. Rhodius, auf Anethol.

Darstellung. 1. Man giefst Zweifach-Chlorzinn auf Anethol (oder rohes Anisöl oder Esdragonöl), fällt die entstandene dicke rothe Masse mit Wasser, sammelt die niederfallenden Flocken und reinigt sie durch Auflösen in Aether und Verdunsten. Gerhardt. — 2. Man behandelt Anethol mit Dreifach-Chlorantimon, bis es roth geworden ist, verdünnt mit Wasser und kocht, wodurch die Masse weifs wird und sich absetzt. Man sammelt den Absatz, wäscht ihn, presst zwischen Fliefspapier und reinigt durch Auflösen in wenig Aether und Fällen mit schwachem Weingeist. Gerhardt. — 3. Man lässt auf Esdragonöl, das sich in einer grofsen Schale befindet, tropfenweise Vitriolöl fallen und vermeidet zu starkes Erwärmen der Masse. Es bildet sich eine harte, brüchige Masse, die man mit heifsem Wasser auswäscht. Gerhardt. Cahours wendet höchstens $1\frac{1}{2}$ Theil Vitriolöl auf 1 Th. Anisöl an, und destillirt nach dem Auswaschen mit Wasser vorsichtig, wo nach Ihm eine kleine Menge Anisoïn übergeht, die gröfsere Menge sich aber in ein schweres Oel umwandelt (vergl. VII, 192, 2). — 4. Man sättigt eine kalt gesättigte Iodkaliumlösung mit Iod, tropft unter starkem Umschütteln Anis- oder Fenchelöl hinzu und verdünnt das dicke, gallertartige Magma mit 6 bis 8 Maafs Weingeist. Es scheidet sich Anisoïn als weifses Pulver aus, welches mit Weingeist gewaschen wird und dessen Menge mehr als die Hälfte des angewandten Oels, beim Fenchelöl 54,8 Proc. beträgt. Will u. Rhodius. Nur durch öfteres Lösen des Anisoïns in Aether und Fällen mit Weingeist ist es rein zu erhalten. — Oder man zerreibt das durch Einwirkung von Iod auf Anethol erhaltene spröde Product, übergiefst es mit Aether, schüttelt die Lösung mit überschüssiger Natronlauge, fallt die abgehobene ätherische Lösung mit Weingeist und kocht das niederfallende Anisoïn wiederholt mit Wasser aus, worauf es getrocknet, zerrieben und durch nochmaliges Lösen in Aether und Fällen mit Weingeist rein erhalten wird. Kr.

Eigenschaften. Gelbes, durchsichtiges Harz oder mikroscopische, feine Warzen. Gerhardt. Farbloses, weifses Pulver, Will u. Rhodius, das bei freiwilligem Verdunsten seiner ätherischen Lösung in kleinen Nadeln erhalten werden kann. Cahours. Aeufserst electrisch. Will u. Rhodius. Schmilzt bei 140—145°, Uelsmann u. Kraut, erst weit über 100° und erstarrt zum farblosen Glase. Will u. Rhodius. Verflüchtigt sich bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt. Cahours. (Vergl. VII, 190.) Schwerer als Wasser. Geruchlos. Cahours.

			Gerhardt. Mittel.	Cahours. Mittel.	Will u. Rhodius.	Uelsmann u. Kraut. Mittel.
20 C	120	81,08	80,75	80,97	77,84	80,69
12 H	12	8,11	8,20	8,09	8,34	8,09
2 O	16	10,81	11,05	10,94	13,82	11,22
$C^{20}H^{12}O^{2}$	148	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Will u. Rhodius gaben die Formel $C^{30}H^{18}O^{4}$.
Isomer mit Anethol, Metanethol, Metanetholcampher und Cuminol.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* an der Luft erhitzt nach Art der Harze mit gewürzhaftem Geruch. Cahours. — 2. Wird beim *Destilliren* in Metanethol und Metanetholcampher verwandelt, in letzteren namentlich dann, wenn man reines Anisoïn anwandte. Gerhardt. (Vergl. VII, 189.)

3. Färbt sich bei Mittelwärme im *Chlorgase* violett, absorbirt Chlor, entwickelt Hydrochlor und erwärmt sich ohne zu schmelzen. Wird Chlorgas bei 100° übergeleitet, so lange noch Gewichtszunahme erfolgt, und das überschüssige Chlor durch trockne Luft verdrängt, so wird ohne violette Färbung ein chlorhaltiges Product gebildet, welches 51,5 bis 52,7 Proc. Kohle 4,5 bis 4,8 Proc. Wasserstoff, 31,9 bis 32,7 Proc. Chlor enthält und nach Will u. Rhodius $C^{30}Cl^{3}H^{15}O^{4}$, wahrscheinlicher wohl $C^{20}Cl^{2}H^{10}O^{2}$ = Bichloranisoïn ist, Uelsmann u. Kraut. (Rechnung 55,3 Proc. C, 4,6 H u. 32,7 Cl.) — 4. Wird von concentrirter *Salpetersäure* nur bei anhaltendem Kochen zersetzt. Will u. Rhodius. Wird von *rauchender Salpetersäure* unter heftiger Entwicklung von Salpetergas gelöst und durch Eingiefsen in Wasser als Binitranisoïn gefällt. Kraut. — 8. Wird von *Kalk-Kalihydrat* bei 300° angegriffen und entwickelt Wasserstoff. Salzsäure scheidet aus dem Product gelbe Flocken, die zum braunen Harz zusammenballen. Gerhardt.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Wird nicht verändert durch verdünnte *Säuren*, nicht durch *Kali* oder *Ammoniak*, auch nicht beim Kochen.

Löst sich in *Vitriolöl* mit rother Farbe und wird durch Wasser gefällt. Cahours.

Löst sich nicht in *Weingeist*, auch nicht beim Erwärmen. — Löst sich in *Aether*, durch Weingeist fast vollständig fällbar, und in *flüchtigen Oelen*.

Metanetholcampher.



$C^{20}H^{12}O^{2}$.

Gerhardt. (Vergl. VII, 188.)

Krystallisirte Varietät f der Gattung Anethol. Gerhardt.

Bildung und Darstellung. 1. Das durch trockene Destillation von (besonders reinem) Anisoïn nach VII, 190 erhaltene Metanethol setzt im Halse der Retorte Krystalle von Metanetholcampher ab, welche durch einmaliges Rectificiren des Metanethols über Chlorzink reichlicher erhalten und durch Waschen mit Weingeist vom Oel getrennt werden. — 2. Bei Darstellung von Metanethol durch Auftropfen von Anethol auf schmelzendes Chlorzink nach VII, 191 werden (wenn man Anisöl anwandte sehr viel, wenn man Esdragonöl anwandte wenig) Krystalle von Metanetholcampher erhalten.

Eigenschaften. Farblose Krystalle, die im Wasserbade noch nicht schmelzen, bei höherer Temperatur unverändert destilliren. Erstarrt nach dem Schmelzen zur strahlig-warzigen Masse. Geruchlos.

	Krystalle.		GERHARDT. Mittel.
20 C	120	81,08	80,45
12 H	12	8,11	8,15
2 O	16	10,81	10,40
$C^{20}H^{12}O^{2}$	148	100,00	100,00

Isomer mit Anisoïn Anethol, Metanethol und Cuminol.

Wird durch wiederholtes Rectificiren über *Chlorzink* unter Ausscheidung von Kohle zu Metanethol. Verhält sich gegen *Kalk-Kalihydrat* wie Anisoïn (VII, 190).

Metanethol.


$C^{20}H^{12}O^{2}$.

GERHARDT. *Compt. chim.* 1845, 65; *J. pr. Chem.* 36, 272; Ausz. *Compt. rend.* 20, 1440.

Flüssige Varietät e, der Gattung Anethol. GERHARDT.

Bildung. 1. Beim Destilliren von Anethol über Chlorzink. — 2. Bei der trocknen Destillation von Anisoïn. (VII, 190.) — 3. Bei der trocknen Destillation der anethschwefelsauren Salze geht unter Abscheidung von Kohle Metanethol über.

Darstellung. Man tropft Anethol auf schmelzendes Chlorzink, welches in einer tubulirten Retorte befindlich ist, erhitzt solange noch Oel übergeht und führt gleichzeitig entstandenen Metanetholcampher durch wiederholtes Rectificiren über Chlorzink in Metanethol zurück. Esdragonöl liefert mehr Metanethol und weniger Metanetholcampher als Anisöl.

Eigenschaften. Farbloses Oel, von weinartigem, an Anis erinnernden Geruch. Spec. Gewicht 0,954 bei 25°. Kocht bei 206°. Dampfdichte = 5,75 bei 247°, 5,35 bei 297°.

	Oel.		GERHARDT. Mittel.
20 C	120	81,08	80,55
12 H	12	8,11	8,30
2 O	16	10,81	11,15
$C^{20}H^{12}O^{2}$	138	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	12	0,8316
O-Gas	1	1,1093
Metanethol-Dampf	2	10,2609
	1	5,1305

Isomer mit Anethol, Metanetholcampher, Anisoïn und Cuminol.

Zersetzungen. 1. Färbt sich mit *Vitriolöl* schön karminroth, wird dickflüssig und löst sich zu Metanethschwefelsäure. — 2. Verhält sich gegen *Kalk-Kalihydrat* wie Anethol.

Metanethschwefelsäure.


$C^{20}H^{12}S^{2}O^{8} = C^{20}H^{12}O^{2},2SO^{3}$.

GERHARDT (1845). *Compt. chim.* 1845, 65; *J. pr. Chem.* 36, 275.

Sulfanethinsäure. Acide sulfodraconique. Metanetholschwefelsäure.

Nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Bildung. 1. Beim Auflösen von Metanethol in Vitriolöl. GERHARDT. — 2. Die Lösung von Anethol (aus Anisöl, CAHOURS; aus Esdragonöl, LAURENT) in wenigstens 3 bis 4 Th. Vitriolöl scheidet nach 24 Stunden mit Wasser versetzt nur einen Theil des Oels als Anisoïn ab, während der Rest in Verbindung mit Schwefelsäure, wohl als Metanethschwefelsäure gelöst bleibt. (Vergl. VII, 185.) — 3. Erhitzt man Thymol mit überschüssigem Vitriolöl auf 240°, so entweicht schweflige Säure, und zähe, in Wasser völlig lösliche Mischung wird erhalten, die nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt gummiartiges, sehr lösliches Salz liefert, welches sich gegen Eisenoxydsalze wie metanethschwefelsaurer Baryt verhält. LALLEMAND (*N. Ann. Chim. Phys.* 49, 150).

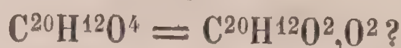
Durch Verdünnen der nach 1 oder 2 erhaltenen Lösungen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Abdampfen wird *metanethschwefelsaurer Baryt* als gelbliche, amorphe, gummiartige Masse erhalten, welche sehr bitter schmeckt, sich leicht in Wasser und Weingeist löst, die salpetersauren Salze des *Kalks, Bleioxyds* und *Silberoxyds* nicht fällt, und mit wässrigen *Eisenoxydsalzen* dunkelviolette, durch Ammoniak und Säuren verschwindende Färbung erzeugt. Dieses und das gleichfalls amorphe, arabischem Gummi ähnliche, in Wasser sehr lösliche *metanethschwefelsaure Bleioxyd* liefern bei der trocknen Destillation unter Ausscheidung von Kohle Metanethol. GERHARDT.

	Barytsalz.		GERHARDT. Bei 100°.
20 C	120	39,40	38,4
12 H	12	3,94	4,3
$BaSO^4$	116,5	38,26	35,0
SO^5	56	18,40	
$C^{20}H^{11}BaO^2,2SO^3+HO$	304,5	100,00	

LALLEMAND fand 39,5 Proc. schwefelsauren Baryt in dem aus Thymol dargestellten, aus schwachem Weingeist krystallisirten und bei 120° getrockneten metanethschwefelsauren Baryt ($C^{20}H^{11}BaS^2O^8$=39,4 Proc. BaO,SO^3).

GERHARDT's Analyse stimmt nicht mit der von ihm gegebenen Formel überein, für welche er irrthümlich 34,6 Proc. $BaSO^4$ berechnet. KR.

Eugenin.



$C^{20}H^{12}O^4 = C^{20}H^{12}O^2,O^2$?

BONASTRE (1833). *J. Pharm.* 20, 565; *Ann. Pharm.* 13, 91.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 53, 168; *Ann. Pharm.* 9, 71; *Pogg.* 29, 89.

Von BONASTRE entdeckt, von DUMAS analysirt.

Scheidet sich nach einiger Zeit aus trübem, mit flüchtigem Oel überladenen destillirten Wasser von Gewürznelken. BONASTRE.

Zarte, weifse, durchsichtige, perlglänzende Blättchen, die mit der Zeit etwas gelb werden. Riecht schwächer als Nelken. Geschmacklos.

			DUMAS.
20 C	120	73,17	71,21
12 H	12	7,32	7,65
4 O	32	19,51	21,14
$C^{20}H^{12}O^4$	164	100,00	100,00

Isomer mit Cuminsäure und Nelkensäure, verhält sich zu letzterer wie Benzoïn zum Bittermandelöl. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 9, 72).

Färbt sich mit kalter *Salpetersäure* eben so rasch wie die Nelkensäure, lebhaft blutroth. BONASTRE. Wird durch starke Salpetersäure sehr schwach angegriffen. MUSPRATT (*N. Phil. Mag. J.* 2, 297).

Löst sich in *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen. BONASTRE.

Nelkensäure.



$$C^{20}H^{12}O^4 = C^{20}H^{12}O^2,O^2.$$

BONASTRE (1827). *J. Pharm.* 13, 464 u. 513; Ausz. *Ann. Chim. Phys.* 35, 274; *Pogg.* 10, 611; *Mag. Pharm.* 20, 141.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 53, 165; *Ann. Pharm.* 9, 65; *Pogg.* 29, 87. — *Ann. Pharm.* 27, 151.
ETTLING. *Ann. Pharm.* 9, 68; *Pogg.* 31, 526.
BÖCKMANN. *Ann. Pharm.* 27, 155.
STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 95, 103; *Pharm. Centr.* 1855, 289.
CALVI u. CHIOZZA. *Cimento* 3, 419; *Ann. Pharm.* 99, 242; *J. pr. Chem.* 70, 125; *Chem. Centr.* 1856, 829.
A. BRÜNING. *Ann. Pharm.* 104, 202; *J. pr. Chem.* 73, 156.
C. GREV. WILLIAMS. *Chem. Gaz.* 1858, 170; *Ann. Pharm.* 107, 238; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 433.

Saures Gewürznelkenöl. Eugensäure, Acide eugènique. Eugenol.

BONASTRE erkannte (1827) die saure Natur des Nelkenöls und untersuchte die schon von PHILIPP (*N. Tr.* 9, 1, 275) und KARLS (*Pogg.* 10, 609) bemerkten eigenthümlichen Verbindungen mit Alkalien und andern Salzbasen.

Vorkommen. Im Gewürznelkenöl, BONASTRE, neben einem dem Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoff, ETTLING. Im Pimentöl, BONASTRE. Im sogenannten Zimmtblätteröl aus Ceylon, STENHOUSE. Im Oel von Canella alba, W. MEYER u. v. REICHE. Auch wohl im flücht. Oel des brasilianischen Nelkenzimmts. Vergl. VII, 200.

Abscheidung der Nelkensäure aus dem Nelkenöl. — Das Oel, welches man aus Nelken abdestillirt, die zur Gewinnung von Caryophyllin mit Weingeist behandelt waren, besteht ganz aus Nelkensäure. DUMAS (*Ann. Pharm.* 27, 151). — 1. Man mischt rohes käufliches Nelkenöl mit starker Aetzkalilauge und destillirt, so lange noch indifferentes Nelkenöl übergeht, vermischt den Rückstand mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure und destillirt die ausgeschiedene Nelkensäure ab, die als klares, farbloses Oel übergeht. ETTLING. — 2. Man zersetzt Nelkenöl mit Kalihydrat, fügt zu der erstarrten Mischung Weingeist, sammelt und presst das ausgeschiedene Salz wiederholt. Das Kalisalz wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene Nelkensäure über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. BRÜNING. DUMAS entwässert die Nelkensäure durch Aufkochen und Destilliren, da sie beim Behandeln mit Chlorcalcium leicht sich färbt oder nelkensauren Kalk bildet.

Eigenschaften. Farbloses, klares Oel, ohne Zweifel vom Geruch und Geschmack der Nelken. — Spec. Gew. 1,0684 bei 14°, WILLIAMS, 1,076 STENHOUSE, 1,079 ETTLING. Kocht bei 242° STENHOUSE, 243 ETTLING, 248 BRÜNING, 251 WILLIAMS, 153 bis 154 (253 ? WILLIAMS) DUMAS. Dampfdichte = 5,858 WILLIAMS, 6,4, aber wohl zu hoch gefunden, weil einige Zersetzung eintrat. DUMAS. CALVI. Röthet Lackmus. ETTLING. Verändert weder blaues Lackmus- noch Curcumapapier, auch nicht in wässriger, weingeistiger oder ätherischer Lösung. BONASTRE.

			Dumas.	Ettling.	Böckmann.	Stenhouse.	Calvi.	Brüning.	Williams.
			Mittel.			Mittel.	Mittel.	Mittel.	Mittel.
20 C	120	73,17	69,01	71,63	71,7	72,13	72,6	72,61	73,10
12 H	12	7,32	7,40	7,44	7,4	7,31	7,1	7,33	7,65
4 O	32	19,51	23,59	20,93	20,9	20,56	20,3	20,06	19,25
$C^{20}H^{12}O^4$	164	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	12	0,8316
O-Gas	2	2,2186
Nelkensäuredampf	2	11,3702
	1	5,6851

Stenhouse untersuchte Nelkensäure aus Zimmtblätteröl. — Dumas gab die Formel $C^{20}H^{12}O^5$, oder die doppelte; Ettling $C^{48}H^{20}O^{10}$. Die von Liebig (*Org. Chemie* 337) und Gerhardt (*Précis* 2, 171) bereits vermuthete $C^{20}H^{12}O^4$, wurde von Calvi, Brüning und endlich von Williams bestätigt.

Isomer mit Cuminsäure und Eugenin (VII, 192).

Zersetzungen. Hier sind auch die Zersetzungen des rohen Nelkenöls angeführt, soweit solche mit Wahrscheinlichkeit der Nelkensäure zukommen dürften. — 1. Nelkensäure färbt sich selbst in vollständig gefüllten und verschlossenen Gefäfsen bald braun. Williams. — 2. Färbt sich nach einigem Sieden und lässt braunen Rückstand, daher auch die Dampfdichte in lufthaltigen Gefäfsen zu hoch gefunden wird. Dumas, Williams. — 3. Nelkenöl färbt sich mit *Vitriolöl* dunkelbraun, Gaultier de Claubry, färbt sich damit erst nelkenroth, dann weinhefenfarben. Bonastre. Vergl. auch Brandes (*N. Tr.* 21, 1, 37). — 4. *Chlorgas* verdickt erkältetes Nelkenöl, färbt es grün, ertheilt ihm einen balsamischen Geruch und verwandelt sich in einigen Tagen in Salzsäure, worauf beim Destilliren unzersetztes Oel übergeht und Harz zurückbleibt. Bonastre. Nelkenöl färbt sich bei gelindem Erhitzen mit *Sublimatstaub* purpurroth und lässt bei stärkerem neben sauren Dämpfen purpurrothes salzsäurehaltiges Oel übergehen, während schwarzer Rückstand bleibt. Dasselbe purpurrothe Oel wird auch durch Zusammenbringen von Salzsäuregas oder wässriger Salzsäure mit Nelkenöl erhalten. J. Davy. — Nelkenöl erwärmt sich in Berührung mit *Chlorkalk* unter Ausstofsung von Rauch, ohne sich zu entzünden. R. Böttger (*J. pr. Ch.* 76, 241). Schwerer flüchtiges Nelkenöl wird durch wenig *Iod* braun, nach 24 Stunden ins Olivengrüne gefärbt, leichter flüchtiges anfangs braun, dann blau, endlich grünblau. Jahn (*N. Br. Arch.* 66, 141). — 5. *Fünffach-Chlorphosphor* zersetzt Nelkensäure und bildet neben anderen Producten mit grüner Flamme, wie Chlorformafer brennbares Gas. Brüning. — 6. Nelkensäure bildet mit *Salpetersäure* Oxalsäure und braunes Harz. Brüning. Nelkenöl entflammt sich leicht mit rauchender Salpetersäure. Es liefert mit viel Salpetersäure erhitzt Oxalsäure, Karls (*Crell. Ann.* 1785, 1, 302), Bonastre, färbt sich mit $^1/_4$ Salpetersäure unter Salpetergasentwicklung sogleich dunkelroth und löst sich jetzt in Wasser mit dunkelgelber Farbe, die durch Ammoniak zunimmt. Bonastre. — 7. Nelkensäure wird durch Destillation über wasserfreiem *Aetzbaryt* in ein neutrales Oel verwandelt, welches von Kalilauge nicht verändert wird und andere Eigenschaften, aber gleiche Zusammensetzung und Dampfdichte mit Nelkensäure hat. Calvi. Nelkensäure bildet beim Destil-

liren mit überschüssigem Baryt den Kohlenwasserstoff $C^{18}H^{12}$ (VI, 694), CHURCH (*N. Phil. Mag. J.* 9, 256). — 8. Nelkenöl wird durch trocknes *übermangansaures Kali* nicht verändert. BÖTTGER. — 9. Es erwärmt sich mit *Bleisuperoxyd* und raucht, ohne sich zu entflammen. BÖTTGER. — 10. Nelkenöl wird durch *Quecksilberoxyd* nicht verändert, aber entflammt sich fast augenblicklich unter Funkensprühen und Ausstofsung von Rauch in Berührung mit trocknem *Silberoxyd*, mit auf electrolytischem Wege dargestelltem *Silbersuperoxyd* oder mit *Goldoxyd*, wobei Reduction der Oxyde zu Metall eintritt. BÖTTGER (*J. pr. Ch.* 76, 241). — 11. Nelkenöl wird in Berührung mit trocknem *Nitroprussidkupfer* violett bis kirschroth, und gibt schiefergrauen Absatz. $^1/_{2000}$ Nitroprussidkupfer bewirkt noch rosenrothe Färbung. Terpenthinöl verhindert die Einwirkung. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57). — 12. Nelkensäure bildet, als Kalisalz mit *Iodvinafer* zusammengebracht, Nelkenvinester; sie bildet mit *Chlorbenzoyl (Chlortoluyl* und *Chloranisyl)* Benzoe-Nelkensäure-Anhydrid (und die entsprechenden Anhydride). CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 189).

Verbindungen. Nelkensäure löst sich in *Wasser* in geringer Menge, demselben ihren Geschmack und Geruch ertheilend.

Sie bildet mit den Basen die *nelkensauren Salze.* Diese sind $C^{20}H^{11}MO^4$ oder $C^{20}H^{11}MO^4,C^{20}H^{12}O^4$; nach DUMAS $C^{20}H^{12}O^4,MO$. Sie sind meistens krystallisirbar und, mit Ausnahme des Barytsalzes, durch Wasser und Weingeist leicht zersetzbar. Die Lösungen der nelkensauren Alkalien nehmen beim Abdampfen alkalische Reaction an. ETTLING. Sie werden durch Salpetersäure gelb bis schön roth gefärbt, durch andere Säuren (zum Theil auch durch Kohlensäure, ETTLING) unter Ausscheidung der Nelkensäure zerlegt. BONASTRE.

Nelkensaures Ammoniak. — Nelkensäure verschluckt in Berührung mit trocknem Ammoniakgas 9,73 Proc. ihres Gewichts davon, DUMAS; sie verbindet sich beim Ueberleiten mit trocknem Ammoniakgas unter Erwärmung, aber kann nicht vollständig neutralisirt werden. ETTLING. Nelkenöl verdichtet sich, bei 0° mit Ammoniakgas in Berührung, zur butterartigen, körnig-blättrigen, gelben, mit der Zeit dunkler werdenden Masse, und erhält bei noch mehr Ammoniak die Festigkeit von Talg. BONASTRE. Kleine, stark glänzende Krystalle. DUMAS. Zarte, weifse Blätter, BONASTRE, BRÜNING; schwerer als Wasser, von starkem Geruch und brennend scharfem Geschmack. BONASTRE. Verliert an der Luft sogleich Ammoniak, DUMAS, schmilzt wenig über 0° und verliert Ammoniak. BRÜNING. Unter 12° in verschlossenen Gefäfsen unveränderlich, wird an der Luft durch Ammoniakverlust zu flüchtigem, etwas dunklerem Oel. BONASTRE. Die mit Ammoniakgas durch Ueberleiten gesättigte Nelkensäure verliert davon beim Schmelzen und wird zu saurem Salz, nimmt dann bei nochmaligem Ueberleiten wieder etwas Ammoniak auf, im Ganzen 4,14 Proc. vom Gewicht der Säure betragend. ETTLING. — Löst sich in heifsem ammoniakhaltendem Wasser, geht beim Destilliren der Lösung mit über und krystallisirt aus dem erkälteten Destillat als weifse, halbfeste Masse, die auch in verschlossener Flasche allmählich verschwindet. BONASTRE. Käufliches Nelkenöl liefert mit Ammoniak keine Krystalle, sondern pechartige, butterartige Masse. DUMAS.

			Dumas.
$C^{20}H^{12}O^4$	164	90,61	
NH^3	17	9,39	8,86
$C^{20}(NH^4)H^{11}O^4$	181	100,00	

Nelkensaures Kali. — *Halb?* — Man reibt Nelkenöl mit gleich viel Kalihydrat zusammen, löst die unter schwacher Wärmeentwicklung gebildete Verbindung in 5 Theilen Wasser (beim Kochen der Lösung entweicht etwas Nelkensäure, Bonastre, Calvi), filtrirt und verdunstet zur Krystallisation, die nach 24 Stunden in der Kälte erfolgt. Bonastre. Man fügt zu Nelkensäure überschüssige concentrirte Aetzkalilauge (fällt durch Weingeist und presst wiederholt, Brüning), rührt die Masse um, giefst das überschüssige Kali ab, presst die Masse zwischen Fliefspapier und lässt aus Weingeist krystallisiren. Dumas.

Zarte, glänzende, weifse Schuppen, von einigem Geruch und vom brennenden Geschmack der Nelken. Reagirt alkalisch. Bonastre. Wird beim Umkrystallisiren aus Wasser zum Theil zersetzt. Bonastre, Dumas. Wird nach Bonastre auch durch Weingeist und Aether zersetzt. Zersetzt sich etwas bei 100°, ohne merkliche Gewichtsveränderung. Brüning.

			Bonastre. Mittel.	Dumas. Bei 100°.	Mittel.	Brüning. Ueber Vitriolöl.
$C^{40}H^{23}O^7$	319	87,08				
KO	47,2	12,92	11,69	12,0		12,22
$C^{20}H^{11}KO^4,C^{20}H^{12}O^4$	366,2					

Ist nach Brüning $C^{40}H^{23}KO^8+2Aq$, was 12,2 KO erfordert.

Nelkensaures Natron. — Natronhydrat mit gleich viel Nelkenöl übergossen, absorbirt dieses allmählich, eine feste Masse bildend, die sich auf Zusatz von etwas kaltem Wasser in 24 Stunden in zarte, seidenglänzende Nadeln verwandelt. Durch Auspressen zwischen Papier wird das überschüssige Natron entfernt. Schmeckt stark nach Gewürznelken und alkalisch. Die Lösung in viel Wasser lässt beim Kochen etwas Oel entweichen, aber liefert beim Verdunsten wieder Krystalle. Löst sich in 10 bis 12 Th. kaltem Wasser, in jeder Menge heifsem. Löst sich in Weingeist und Aether unter Zersetzung. Bonastre.

	Nadeln.		Bonastre.
$C^{20}H^{11}O^3$	155	83,34	81,45
NaO	31	16,66	18,57
$C^{20}H^{11}NaO^4$	186	100,00	100,00

Nelkensaurer Baryt. — Fällt beim Schütteln von Nelkensäure (auch wässriger [oder weingeistiger, Brüning]) mit Barytwasser in krystallischen Kugeln nieder, während nur wenig gelöst bleibt, und kann durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in weifsen, perlglänzenden Nadeln erhalten werden. Bonastre. Das aus Barytwasser und Nelkensäure dargestellte Salz hält 27 Proc. Baryt, nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist 32 Proc. Ettling. Riecht und schmeckt nach Nelken. Bonastre. Sehr beständig, lässt sich aus Wasser und Weingeist umkrystallisiren. Williams. Zieht im feuchten Zustande aus der Luft Kohlensäure an, Ettling, färbt sich braun, Brüning. Löst

sich etwas in kaltem, viel mehr in heifsem Wasser. BONASTRE. Zersetzung des Barytsalzes bei der trockenen Destillation vergl. VII, 194.

			BRÜNING. Mittel.
20 C	120	51,82	51,12
11 H	11	4,75	4,89
3 O	24	10,36	12,23
BaO	76,5	33,07	31,76
$C^{20}H^{11}BaO^4$	231,5	100,00	100,00

BONASTRE fand 32,81, ETTLING 32, CALVI 32,8 (*Gerhardt Traité* 4, 1037), WILLIAMS in dem bei 100° getrockneten Salze 33,4 Proc. BaO.

Nelkensaurer Strontian. — Wird durch Kochen oder Schütteln von Nelkenöl mit Strontianwasser erhalten. Weifse Nadeln, weniger stark als das Barytsalz perlglänzend, sich übrigens wie dieses verhaltend. BONASTRE.

Nelkensaurer Kalk. — Gebrannter Kalk vereinigt sich mit Nelkenöl zur festen, nicht krystallischen Verbindung, nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser löslich. — Die kochend bereitete und filtrirte Lösung von Nelkenöl mit 2 Th. Kalk und Wasser setzt beim Abdampfen gelbliche Rinden ab, die schwach nach Nelken riechen, sehr widrig schmecken und mit Vitriolöl unter lebhaftem Aufbrausen weinroth werden. Löst sich in 235 Th. Wasser. BONASTRE.

Nelkensaure Magnesia. — Wird durch Einwirken von Nelkenöl auf gebrannte Magnesia als weifse, sehr harte, nicht krystallische Verbindung erhalten, die sich weder in kaltem noch in kochendem Wasser löst. BONASTRE.

Nelkensaures Bleioxyd. — Nelkensäure bildet mit Bleioxyd saure, basische und überbasische Salze. ETTLING. — Durch 3stündiges Kochen von Bleioxyd mit Nelkenöl und Wasser wird gleichartige, gelbliche, zähe, in Wasser unlösliche Masse erhalten, die an der Luft getrocknet zerreiblich wird und mit Schwefelsäure Nelkensäure abscheidet. Entsteht auch durch Fällen von wässrigem nelkensaurem Kali (von Nelkenöl, vgl. SCHINDLER, *N. Br. Arch.* 41, 140) mit Bleiessig als dicker, gelber Niederschlag. BONASTRE. — Das überbasische nelkensaure Bleioxyd hält 62,61 Proc. Bleioxyd. ETTLING.

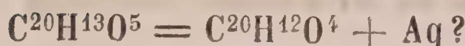
Nelkensaures Eisenoxydul. — In kochendem Wasser gelöstes nelkensaures Kali oder Natron gibt mit Eisenvitriol ein sich sogleich blau färbendes Magma. BONASTRE. — Wässriges schwefelsaures Eisenoxyd verändert Nelkenöl nicht, aber färbt sich mit nelkensaurem Ammoniak, Baryt und Strontian schwach lilafarben, mit nelkensaurem Kali roth bis blau, mit nelkensaurem Natron violett oder blau, ins Grünliche. BONASTRE. Nelkenöl nimmt, über Eisenfeile stehend, in 24 Stunden Purpurfarbe an, ohne Eisen zu enthalten (? KR.). RÖTTSCHER (*Br. Arch.* 14, 186).

Nelkensaures Kupferoxyd. — Kupfervitriollösung fällt wässriges nelkensaures Natron. Der Niederschlag vereinigt sich zur braunen Masse, die bei halbstündigem Kochen himmelblau bis spangrün wird. BONASTRE.

Nelkenöl löst sich völlig in concentrirter *Essigsäure, Weingeist* und *Aether*. BONASTRE. Es ist unlöslich in Essigsäure von 1,05 spec. Gew. JAHN (*N. Br. Arch.* 66, 129).

Anhang zu Nelkensäure.

1. Pyrolivilsäure.



$$C^{20}H^{13}O^5 = C^{20}H^{12}O^4 + Aq?$$

Sobrero. *Ann. Pharm.* 54, 87.

Darstellung Man destillirt trocknes, reines Olivil (das krystallische Harz des wilden Olivenbaums) in einer etwa ein Drittel damit gefüllten Retorte langsam, bis die in der Retorte bleibende schwarze Masse sich aufzublähen anfängt, löst die zugleich mit Wasser als Oel übergehende Pyrolivilsäure in Aether und destillirt die Lösung im Strome trockner Kohlensäure bei langsam gesteigerter Temperatur. Es gehen zuerst Aether und alles Wasser, dann die reine Säure über. (Chlorcalcium lässt sich nicht zum Trocknen der Säure anwenden, da es sich darin löst und nicht mehr von derselben geschieden werden kann.

Eigenschaften. Farbloses Oel, schwerer als Wasser. Kocht erst über 200°. Riecht angenehm, riecht und schmeckt ganz wie Nelkensäure. Röthet in Wasser gelöst Lackmus.

			Sobrero. Mittel.
20 C	120	69,36	69,99
13 H	13	7,51	7,31
5 O	40	23,13	22,70
$C^{20}H^{13}O^5$	173	100,00	100,00

Sobrero's Analyse stimmt mit der der Nelkensäure nach Dumas nahezu überein, nicht mit denen von Böckmann und Ettling.

Zersetzungen. 1. Bräunt sich der *Luft* ausgesetzt und färbt sich später rothbraun. — 2. Wird in *Kalilauge* gelöst bei *Luftzutritt* schwarz und undurchsichtig durch Ausscheidung von Kohle. Zersetzt man hierauf die Lösung durch eine Säure und destillirt die abgeschiedene Pyrolivilsäure, so bleibt viel Kohle zurück und das Destillat hält jetzt im Mittel 68,92 Proc. Kohle, 7,64 Wasserstoff und 23,44 Sauerstoff. — 3 Wird durch *Salpetersäure* in Harz und Pikrinsäure verwandelt. — 4. Reducirt wässriges *salpetersaures Silberoxyd.*

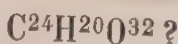
Pyrolivilsäure löst sich sehr wenig in *Wasser.* Sie löst sich leicht in *Kalilauge,* doch lässt sich kein krystallisirbares Salz erhalten (Unterschied von Nelkensäure). — Sie löst *Chlorcalcium* und lässt sich nicht wieder davon scheiden.

Bleisalz. — Bleiessig fällt aus weingeistiger Pyrolivilsäure weifse, käsige Flocken, die bei 100° weich werden und zur durchsichtigen, zerreiblichen, harzähnlichen Masse schmelzen, sich nicht in Wasser, aber in Weingeist lösen und aus dieser Lösung durch Verdunsten oder Wasserzusatz gefällt werden. Scheint sehr veränderliche Zusammensetzung zu haben, hält aus der weingeistigen Lösung durch Verdunsten erhalten 57,30 Proc., aus derselben Lösung durch Wasser gefällt 53,16 Proc. Bleioxyd.

Durch Verdunsten erhalten.			Sobrero.
20 C	120	30,99	30,59
12 H	12	3,09	2,89
4 O	32	8,29	8,89
2 PbO	224	57,63	57,63
$C^{20}H^{12}O^4$,2PbO	388	100,00	100,00

Pyrolivilsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether.* Wasser fällt die weingeistige Lösung. Die ätherische Lösung lässt bei freiwilligem Verdunsten die Säure in Oeltropfen.

2. Carmufelsäure.



$$C^{24}H^{20}O^{32}?$$

Muspratt u. Danson (1851). *N. Phil. Mag. J.* 2, 293; *J. pr. Chem.* 55, 25. *Carmufellic Acid.*

Bildung und Darstellung. Man digerirt etwa 20 Pfund Gewürznelken in einem kupfernen Kessel mit 36 Pfund Wasser, kocht 1 Stunde lang, giefst den dunkelbraunen Absud ab und kocht den Rückstand wiederholt mit neuen Mengen Wasser, so lange dieses noch gefärbt wird. Die vereinigten, etwa 270 Pfund betragenden Auszüge werden auf 54 Pfund abgedampft (wollte man bis zum Syrup abdampfen, so würde bei der nachfolgenden Behandlung mit Salpetersäure schon in der Kälte heftige Einwirkung stattfinden und blutroth gefärbte Flüssigkeit erhalten werden), in 20 bis 30 Theile getheilt, deren jeder mit kalter Salpetersäure versetzt und im bedeckten Gefäfse mehrere Tage im Sandbade erwärmt wird. Es findet heftiges Aufschäumen, Entwicklung von erstickend riechendem, heftig zu Thränen reizendem Gas, von Kohlensäure und wenig Salpetergas statt, während sich die (viel Oxalsäure haltende) Flüssigkeit schwach gelb färbt und reichliche weifse Flocken absetzt. Man treibt alles Gas vollständig aus, filtrirt die Flüssigkeit (was lange Zeit erfordert), wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser aus und verdunstet das Filtrat, bis es gelbe, glimmerartige Blättchen absetzt, die man in kochendem Wasser löst und durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd in Bleisalz verwandelt. Das gewaschene Bleisalz wird durch Hydrothion zersetzt, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und verdunstet, wo sich blendend weifse Krystalle der Säure absetzen. 1 Pfund Gewürznelken liefert etwa 2 Gräns rohe Säure.

Eigenschaften. Farblose, glänzende, glimmerartige Blättchen.

			MUSPRATT u. DANSON. Bei 100°. Mittel.
24 C	144	34,29	34,25
20 H	20	4,76	4,81
32 O	256	60,95	60,94
$C^{24}H^{20}O^{32}$	420	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* im Röhrchen, gibt nach gebranntem Zucker riechende Dämpfe und gelbe Oeltropfen. — 2. Wird durch kaltes *Vitriolöl* nicht angegriffen, durch heifses unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt.

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem, schwierig in kochendem *Wasser*.

Verbindet sich mit Salzbasen zu *Salzen*. Diese sind nach MUSPRATT u. DANSON $C^{24}H^{20}O^{32},MO$, also vielleicht $C^{24}H^{19}MO^{32},HO$. Die Säure löst sich in *Ammoniak* und *Kalilauge*. Ihre mäfsig verdünnte Lösung (in Ammoniak? KR.) erzeugt in den löslichen *Baryt-*, *Strontian-* und *Kalksalzen* durchscheinende, gallertartige Niederschläge, welche die Lösungen erstarren machen. Sie fällt aus *Bleisalzen* weifse, durchscheinende Gallerte, aus *Eisenoxydulsalzen* weifse, *Eisenoxydsalzen* hellgelbe, *Kupferoxydsalzen* grüne, *Silberoxydsalzen* weifse Flocken. Die Niederschläge nehmen nach dem Trocknen einen sehr geringen Raum ein und gleichen dann Glimmerblättchen. Sie lösen sich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure zur trüben, der Bleiniederschlag zur klaren Flüssigkeit.

Carmufelsaurer Baryt. — Man löst gleiche Atome Carmufelsäure und essigsauren Baryt in Wasser, verdunstet die gemischten Lösungen zur Trockne, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und trocknet ihn auf porösem Stein über Vitriolöl. — Der durch Fällen von salpetersaurem Baryt mit Carmufelsäure entstehende Niederschlag lässt sich nach dem Trocknen nicht vom Filter trennen.

Löst sich kaum in Wasser, reichlich in Salz- und Salpetersäure.

Berechnung nach MUSPRATT u. DANSON.			MUSPRATT u. DANSON.
$C^{24}H^{20}O^{32}$	420	84,59	
BaO	76,5	15,41	15,80
$C^{24}H^{20}O^{32},BaO$	496,5	100,00	

Carmufelsaures Bleioxyd. — Wird wie das Barytsalz bereitet. Löst sich kaum in Wasser, aber in Salpetersäure.

Berechnung nach MUSPRATT u. DANSON.			MUSPRATT u. DANSON.
$C^{24}H^{20}O^{32}$	420	78,95	
PbO	112	21,05	20,61
$C^{24}H^{20}O^{32}$,PbO	532	100,00	

Carmufelsäure löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*.

3. Flüchtige Oele, welche Nelkensäure enthalten.

a. *Gewürznelkenöl*. — Aus den Blüthenknospen oder Blüthenstielen von Eugenia caryophyllata. 100 Th. Gewürznelken liefern 14,5 bis 28 Th. Oel (vergl. JAHN, *N. Br. Arch.* 66, 129; ZELLER, *N. Jahrb. Pharm.* 1, 93), Stiele nur gegen 4 Th., VAN HEES (*N. Br. Arch.* 69, 41). Erst bei lange fortgesetztem Destilliren geht alles Oel über. Farblos, durchsichtig, riecht brennend, eigenthümlich, schmeckt scharf, stechend und warm. Erstarrt nicht bei —25°, BONASTRE. Setzt in der Kälte Campher ab. BIZIO. Spec. Gew. 1,034, LEWIS; des käuflichen 1,055, des selbstbereiteten 1,061, BONASTRE; 1,033 bis 1,040, VAN HEES; 1,046 bis 1,058, das zuerst übergehende ist leichter als das folgende, so dass durch gebrochene Destillation Oele von 0,95 und 1,076 spec. Gew. erhalten werden. JAHN. Riecht aus Nelkenstielen bereitet anders und hat 1,049 spec. Gew. VAN HEES (*Pharm. Centr.* 1847, 380); riecht dann krautartig, eigenthümlich, von 1,051 spec. Gew. JAHN. — Ist ein Gemenge von indifferentem Nelkenöl und Nelkensäure (VII, 193) ETTLING, von welchem ersteren die zuerst übergehenden Antheile, sowie das Oel der Nelkenstiele mehr enthalten. JAHN. Hält 73,6 Proc. Kohle, 8,15 Wasserstoff und 18,25 Sauerstoff. ETTLING.

b. *Zimmtblätteröl von Ceylon*. — Wird nach PEREIRA durch Maceriren von Zimmtblättern mit Seewasser und Destilliren erhalten. Gleicht sehr dem Nelkenöl. Braunes Oel von durchdringend gewürzhaftem Geruch, stark beifsendem Geschmack und 1,053 spec. Gew. Reagirt sauer. Wird durch Kali oder Ammoniak zur butterartigen krystallischen Masse. Ist ein Gemenge von Benzoesäure, Nelkensäure und einem Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 95, 103).

Durch Behandeln von Zimmtblätteröl mit überschüssigem, wässrigem Kali, Abnehmen des nicht gelösten Oels, Behandeln mit Stücken Aetzkali, Chlorcalcium und Rectificiren über Kalium wird der Kohlenwasserstoff als farbloses, stark lichtbrechendes Oel von 0,862 spec. Gew., 160—165° Siedepunkt und Geruch nach Cyme erhalten. Hält 88,14 Proc. C und 11,68 Proc. H, ist also $C^{20}H^{16}$ (Rechnung 88,24 Proc. C und 11,76 H) STENHOUSE.

c. *Pimentöl*. — *Nelkenpfefferöl*. — Von den Früchten von Myrtus Pimenta. Die Schalen geben 10 Proc., die Samen 5 Proc. Oel. BONASTRE. (*J. Pharm.* 11, 187.) Die ganzen Früchte liefern 1,9 Proc. Oel, BRACONNOT, 2,34 Proc. von 1,03 spec. Gew., JAHN. (*N. Br. Arch.* 66, 155.) — Farblos oder blassgelb, riecht und schmeckt angenehmer als Nelkenöl, VOIGTEL, weniger angenehm, BONASTRE, und etwas widrig, an Myrtus communis erinnernd. Bricht das Licht stark. Sondert sich, mit Wasser übergossen, in 2 Theile, einen obenaufschwimmenden und einen untersinkenden. JAHN. Wird mit der Zeit dunkelgelb. VOIGTEL. Färbt sich mit 1/4 *Salpetersäure* unter Aufschäumen sogleich dunkelroth und wird mit rothgelber, durch Ammoniak zu erhöhender Farbe löslich. BONASTRE. Verhält sich gegen *Vitriolöl*, *Salpetersäure* und *Iod* wie Nelkenöl, vermischt sich, frisch destillirt, nicht mit *Aetzammoniak*, aber bildet, nach 8 Tagen damit zusammengebracht, farblose krystallische Masse. JAHN. Bildet nach BONASTRE mit *Alkalien* dieselben festen Verbindungen wie Nelkenöl. (*J. Pharm.* 13, 466.) Mischt sich mit gleichviel *Aetzkalilauge* unter Erwärmen, wird anfangs trübe, dann völlig klar, dickflüssig, aber erstarrt selbst beim Stehen und Erkälten nicht krystallisch und wird auf Wasserzusatz zum Theil wieder unverändert ausgeschieden, während ein Harz mit dem Kali in Verbindung bleibt. JAHN. Löst sich völlig in Weingeist und Aether. BONASTRE.

d. *Flüchtiges Oel des brasilianischen Nelkenzimmts*. — Von Persea caryophyllata. MARTIUS. Schwerer als Wasser, hellgelb, riecht wie Nelkenöl,

doch weniger angenehm. Schmeckt brennend, nelkenartig. *Brennt* mit heller Flamme, unter Absatz von viel Rufs. Wird durch *rauchende Salpetersäure* entzündet. — Geht mit *Basen* Verbindungen ein, die zum Theil krystallisirbar sind, sich aber nie neutral erhalten lassen. Säuren scheiden daraus das Oel unverändert ab. Krystallisirbar sind die Verbindungen mit *Ammoniak*, *Kali*, *Natron*, nicht krystallisirbar die Verbindung mit *Kalk*. Leicht in *Weingeist* löslich, daraus durch Wasser fällbar.

e. *Flüchtiges Oel von Canella alba.* — Durch Destilliren des weifsen Zimmts, der Rinde von Canella alba, mit Wasser und Cohobiren des übergegangenen Wassers werden 0,94 Proc. Oel erhalten. Dieses mit wässrigem Kali zusammengestellt, gibt Nelkensäure an dasselbe ab und lässt, nach mehreren Tagen destillirt, zuerst viel auf Wasser schwimmendes (a und b), dann wenig in Wasser untersinkendes Oel (c) übergehen, während auf der Kalilauge halbverharztes Oel schwimmt und in derselben nelkensaures Kali gelöst bleibt. Das übergegangene leichtere Oel riecht stark gewürzhaft, dem Cajeputöl ähnlich und kocht bei 180 bis 245°, lässt bei gebrochener Destillation einen ersten Theil (a) bei 180° übergehen, der 75,25 Proc. C, 11,28 H und 13,46 O hält (und abermals gebrochen und sehr langsam destillirt, einen bei 166° siedenden Antheil (aa) mit 79,11 Proc. C, 10,64 H und 9,25 O liefert). Das leichtere Oel weiter destillirt, lässt zuletzt bei 245° Oel (b) von 0,941 spec. Gew. übergehen, 80,54 Proc. C, 10,77 H und 8,69 O haltend. — Das in Wasser untersinkende Oel (c) ist nicht mit Kali verbindbar und hält 73,7 Proc. C, 10,7 H und 15,6 O. W. Meyer u. v. Reiche (*Ann. Pharm.* 47, 234). Also ist das Oel von Canella alba ein Gemenge von Nelkensäure, Cajeputöl und sauerstoffhaltigem Oel. Wöhler.

Nelkenvinester oder Eugenäthyl.



$$C^{24}H^{16}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{20}H^{11}O^{3}.$$

Cahours (1858). *Compt. rend.* 46, 220; *Ann. Pharm.* 105, 263; *J. pr. Chem.* 73, 259. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 189; *Ann. Pharm.* 108, 323.

Nelkensaures Aethyl.

Bildung und Darstellung. Entsteht durch Einwirkung von nelkensaurem Kali auf Iodvinafer in verschlossenen Gefäfsen. Man wäscht das Product mit verdünntem wässrigen Alkali, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt es.

Eigenschaften. Farbloses Oel, das gegen 240° siedet. Riecht gewürzhaft, entfernt an Gewürznelken erinnernd. Neutral.

			Cahours.
24 C	144	75,00	74,82
16 H	16	8,33	8,40
4 O	32	16,67	16,78
$C^{4}H^{5}O,C^{20}H^{11}O^{3}$	192	100,00	100,00

Wird durch *Brom, Chlor* oder durch *rauchende Salpetersäure* heftig angegriffen und bildet zähes Product.

Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Benzoe-Nelkensäure-Anhydrid.



$$C^{34}H^{16}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}.$$

Cahours (1858). *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 189; *Ann. Pharm.* 108, 321.

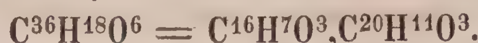
Benzeugenyl.

Bildung (VII, 195).

Darstellung. Man erhitzt Chlorbenzoyl mit Nelkensäure, so lange noch Salzsäuregas entweicht und bis die anfangs dickflüssige und dunkelbraune Masse hellbräunlichgelb geworden ist, und lässt im verschlossenen Gefäfse erkalten. Am andern Tage fügt man zu der zuweilen noch flüssigen, in anderen Fällen krystallisch gewordenen Masse concentrirte Kalilauge, wodurch sie erstarrt, wäscht mit Wasser, presst zwischen Fliefspapier und lässt aus kochendem Weingeist krystallisiren.

Eigenschaften. Farblose, oder bei nicht völliger Reinheit hellambrafarbene Nadeln, die bei 50—55° schmelzen und über 360° kochen.

			CAHOURS. Mittel.
34 C	204	76,12	75,72
16 H	16	5,97	6,06
6 O	48	17,91	18,22
$C^{14}H^{5}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}$	268	100,00	100,00



Wird durch *Brom* und durch *Salpetersäure* heftig angegriffen. Wird nicht durch kaltes oder kochendes wässriges *Kali* verändert, aber durch festes Kalihydrat zu benzoesaurem und nelkensaurem Kali.

Löst sich nicht in kaltem und kochendem *Wasser*. Löst sich in kochendem *Weingeist* und in *Aether*.

Toluyl-Nelkensäure-Anhydrid.

$$C^{36}H^{18}O^{6} = C^{16}H^{7}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}.$$

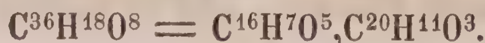
CAHOURS (1858). *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 189; *Ann. Pharm.* 108, 322.

Tolueugenyl.

Wird durch Einwirken von Chlortoluyl ($C^{16}ClH^{7}O^{2}$) auf Nelkensäure, wie das Benzoe-Nelkensäure-Anhydrid (VII, 201), erhalten und wie dieses gereinigt.

Dem Benzoe-Nelkensäure-Anhydrid ähnliche Nadeln.

			CAHOURS. Mittel.
36 C	216	76,59	76,39
18 H	18	6,38	6,48
6 O	48	17,03	17,13
$C^{16}H^{7}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}$	282	100,00	100,00



Wird beim Erhitzen mit Stücken *Aetzkali* zu toluylsaurem und nelkensaurem Kali.

Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich ziemlich leicht in kochendem *Weingeist*, leichter noch in *Aether*.

Anis-Nelkensäure-Anhydrid.

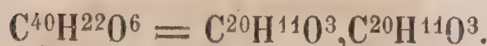
$$C^{36}H^{18}O^{8} = C^{16}H^{7}O^{5},C^{20}H^{11}O^{3}.$$

CAHOURS (1858). *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 189; *Ann. Pharm.* 108, 323.

Aniseugenyl.

Chloranisyl wirkt wie Chlorbenzoyl auf Nelkensäure und bildet krystallisirbares, in wässrigem Kali unlösliches Product, welches sich zur Anissäure verhält, wie Benzoe-Nelkensäure-Anhydrid zur Benzoesäure.

Cumin-Nelkensäure-Anhydrid.



$$C^{40}H^{22}O^6 = C^{20}H^{11}O^3,C^{20}H^{11}O^3.$$

Cahours. *Compt. rend.* 46, 220; *Ann. Pharm.* 105, 263. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 205; *Ann. Pharm.* 108, 323.

Cumeugenyle.

Bildung und Darstellung. Chlorcumyl wirkt in der Kälte nicht auf Nelkensäure, beim Erhitzen wird reichlich Hydrochlor entwickelt, während das Gemenge sich färbt und verdickt. Man lässt erkalten, wenn die Entwicklung von Hydrochlor aufgehört hat und das Gemenge hellbraun und flüssig geworden ist, entfernt überschüssige Nelkensäure oder überschüssiges Chlorcumyl mit concentrirter Kalilauge, wobei das Ungelöste krystallisch erstarrt, wäscht mit Wasser, presst zwischen Fliefspapier und lässt aus kochendem Weingeist krystallisiren.

Eigenschaften. Farblose, stark glänzende Tafeln, die in gelinder Wärme schmelzen und sich beim Erhitzen über 400° verflüchtigen.

			Cahours.
40 C	240	77,42	77,11
22 H	22	7,09	7,14
6 O	48	15,49	15,75
$C^{20}H^{11}O^3,C^{20}H^{11}O^3$	310	100,00	100,00

Isomer dem Cuminsäureanhydrid.

Zersetzungen. 1. Wird durch *Vitriolöl* in derselben Weise wie durch Aetzkali zerlegt (VII, 203). — 2. Verändert sich nicht beim Kochen mit *Salzsäure.* — 3. Wird durch *rauchende Salpetersäure* heftig angegriffen, in ein zähes, rothgelbes Harz und in Krystalle verwandelt. — 4. Wird nicht durch kochende Kalilauge, aber durch schmelzendes *Aetzkali* in cuminsaures und nelkensaures Kali zerlegt.

Bromkern $C^{20}BrH^{13}$.

Hydrobrom-Bromcyme.



$$C^{20}Br^2H^{14} = C^{20}BrH^{13},HBr\,?$$

Sieveking (1857). *Dissert. über Cuminol und Cymen.* Göttingen 1857; Ausz. *Ann. Pharm.* 106, 261.

Cymylbromür.

Bildung (VII, 178).

Man tropft Brom in Wasser, auf welchem Cyme schwimmt, so lange die Farbe des Broms noch verschwindet, wäscht das Product nacheinander mit wässrigem kohlensauren Natron und Wasser und trocknet es über Vitriolöl.

Farbloses Oel. Schwerer als Wasser.

Lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Verliert bei längerem Kochen mit weingeistigem *Kali* alles Brom und wird zu einem, dem Cyme ähnlichen Oel.

Chlorkern $C^{20}ClH^{13}$.

Hydrochlor-Chlorcyme.


$C^{20}Cl^2H^{14} = C^{20}ClH^{13},HCl$?

SIEVEKING (1857). *Dissert. über Cuminol und Cymen.* Göttingen 1857; Ausz. *Ann. Pharm.* 106, 261.

Cymylchlorür.

Bildung (VII, 178).

Man leitet Chlor in Wasser, auf dem Cyme schwimmt, bis dieses untersinkt, wäscht das Product mit wässrigem kohlensauren Natron und mit Wasser und trocknet es über Vitriolöl.

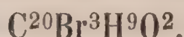
Wasserhelles Oel, das 34,41 Proc. Chlor enthält. ($C^{20}H^{14}Cl^2$ = 34,34 Cl).

Färbt sich beim *Aufbewahren* gelb und entwickelt Hydrochlor. Lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Wird durch Einleiten von *Chlor* nicht weiter verändert. Erhitzt sich mit rauchendem *Vitriolöl,* entwickelt Hydrochlor, färbt sich braunroth und bildet Cymeschwefelsäure. Scheidet beim Erhitzen mit weingeistigem *Ammoniak* Salmiak aus. Färbt sich roth beim Kochen mit weingeistigem *Kali*, scheidet Chlorkalium aus und wird zu einem durch Wasser fällbaren Oel, das beim Destilliren anfangs farblos, dann gefärbt übergeht, dabei Hydrochlor entwickelt und Kohle lässt. Das Destillat geht nach dem Stehen über Kalkhydrat bei 170—230° über, hält noch 10 bis 12,6 Proc. Chlor und riecht gewürzhaft.

Hydrochlor-Chlorcyme löst sich nicht in *Wasser* und wenig in *Weingeist.*

Bromsauerstoffkern $C^{20}Br^3H^9O^2$.

Tribromanethol.


$C^{20}Br^3H^9O^2$.

CAHOURS (1840). *Rev. scient.* 1840, 342; *J. pr. Chem.* 22, 58. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 279; *J. pr. Chem.* 24, 337; *Ann. Pharm.* 41, 56.

Bromanisol.

Bildung (VII, 185).

Darstellung. Man tröpfelt zu Aniscampher nach und nach Brom, bis es etwas überschüssig ist, lässt das Gemisch erstarren, zieht mit kleinen Mengen Aether ein bromhaltiges Oel aus, löst den Rückstand in kochendem Aether und lässt krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle sind noch mit etwas Oel verunreinigt, daher man sie zwischen Papier presst und aus Aether umkrystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, ziemlich grofse, stark glänzende Krystalle. Kracht zwischen den Zähnen. Geruchlos.

	Krystalle.		CAHOURS. Mittel.
20 C	120	31,17	31,52
3 Br	240	62,32	
9 H	9	2,34	2,66
2 O	16	4,16	
$C^{20}Br^3H^9O^2$	385	100,00	

Wird beim *Erhitzen* über 100° etwas, beim Destilliren völlig unter Entwicklung von Hydrobrom zerlegt. Wird durch *Brom* nicht weiter verändert.

Löst sich nicht in *Wasser*, wenig in *Weingeist*, viel besser in *Aether*.

Chlorsauerstoffkern $C^{20}Cl^{3}H^{9}O^{2}$.

Trichloranethol.



$C^{20}Cl^{3}H^{9}O^{2}$.

CAHOURS (1840). *Rev. scient.* 1840, 342; *J. pr. Chem.* 22, 58. — Ausführlich *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 281; *J. pr. Chem.* 24, 337; *Ann. Pharm.* 41, 56.

Bildung (VII, 185).

Wurde nur einmal bei nicht zu langem Einwirken von trocknem Chlor auf Aniscampher erhalten.

In der Kälte farbloser Syrup, der beim Erwärmen dünnflüssiger wird und sich beim Destilliren völlig zersetzt, Hydrochlor entwickelnd und Kohle zurücklassend.

			CAHOURS. Mittel.
20 C	120	47,71	47,72
3 Cl	106,5	42,34	41,92
9 H	9	3,57	3,66
2 O	16	6,38	6,70
$C^{20}Cl^{3}H^{9}O^{2}$	251,5	100,00	100,00

Anhang zu Trichloranethol.

Viereinhalbfach-gechlortes Anethol.

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 282.
LAURENT. *Rev. scient.* 1842, 5; *J. pr. Chem.* 27, 247.

Chlorure de dragonyle.

Bildung (VII, 186).

Darstellung. Man lässt Chlorgas unter mäfsiger Erwärmung längere Zeit auf Aniscampher (Esdragonöl, LAURENT) einwirken, bis es keine Einwirkung mehr zeigt. CAHOURS.

Farblose, halbflüssige, zähe und klebrige Masse, CAHOURS, von Terpenthinconsistenz, LAURENT.

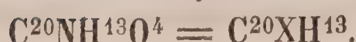
			CAHOURS.	LAURENT.
20 C	120	39,63	39,93	39,90
$4\frac{1}{2}$ Cl	159,7	52,61	52,14	
$7\frac{1}{2}$ H	7,5	2,47	2,75	3,50
2 O	16	5,29	5,18	
$C^{20}Cl^{4\frac{1}{2}}H^{7\frac{1}{2}}O^{2}$	303,2	100,00	100,00	

Die von LAURENT untersuchte Verbindung aus Esdragonöl ist nach Ihm $C^{32}Cl^{7}H^{16}O^{3}$, nach GERHARDT vielleicht $C^{20}Cl^{4}H^{10}O^{2}$ (*Traité* 3, 356).

Wird beim Destilliren zersetzt, CAHOURS, und entwickelt (wenn es aus Esdragonöl dargestellt war) dabei Salzsäure und sehr dickes Oel, während wenig Kohle bleibt. LAURENT. Wird durch Kochen mit weingeistigem Kali angegriffen. Das veränderte, aber noch sehr dicke Oel hält 42,5 Proc. C, 3,4 Proc. H und ist nach LAURENT $C^{32}Cl^{6}H^{15}O^{3}$, nach GERHARDT vielleicht von dem Vorigen durch einen Mindergehalt an Salzsäure unterschieden.

Nitrokern $C^{20}XH^{13}$.

Nitrocyme.



$C^{20}NH^{13}O^4 = C^{20}XH^{13}$.

BARLOW (1855). *Ann. Pharm.* 98, 247.

Nitrocymol. Nitrocymen.

Bildung (VII, 178).

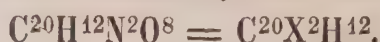
Darstellung. Man tropft durch eine Kältemischung abgekühltes Cyme in gleichfalls sorgfältig erkältete rauchende Salpetersäure, bis das Gemenge grün und dickflüssig geworden ist, giefst in kaltes Wasser und wäscht das als rothes Oel niederfallende Nitrocyme zuerst mit Wasser und dann mit wässrigem kohlensauren Natron.

Eigenschaften. Rothbraunes, durchscheinendes Oel. Schwerer als Wasser. Luftbeständig. Aus α-Cyme dargestellt ($= \alpha$ Nitrocyme) hellgelb und leichter als Wasser.

Zersetzungen. 1. Wird beim Destilliren mit Wasser zersetzt; auf dem übergehenden Wasser schwimmt neutrales Oel von den Eigenschaften des α-Cyme, welches durch erkältete rauchende Salpetersäure zu α-Nitrocyme wird. — 2. Nitrocyme zu einem Brei von *Eisenfeile* und *Essigsäure* gefügt, bewirkt Wärmeentwicklung. Destillirt man nach beendigter Einwirkung, so wird Destillat erhalten, welches beim Behandeln mit Salzsäure in sich lösendes Cymidin und in unlösliches Oel $= \alpha$-Cyme zerfällt.

Nitrokern $C^{20}X^2H^{12}$.

Binitrocyme.



$C^{20}H^{12}N^2O^8 = C^{20}X^2H^{12}$.

KRAUT. *Ann. Pharm.* 92, 70.

Dinitrocymol.

Man tröpfelt Cyme vorsichtig in Salpeterschwefelsäure, so lange Lösung erfolgt, erwärmt einige Zeit auf 50° und verdünnt nach zweitägigem Stehen mit viel Wasser, wo sich braunes, langsam erstarrendes Oel ausscheidet, das in siedendem Weingeist gelöst beim Erkalten zuerst Oeltropfen, dann von diesen getrennt beim Verdunsten Krystalle von Binitrocyme ausscheidet.

Farblose rhombische Tafeln. Schmilzt bei 54° und erstarrt meistens bei 43°.

			KRAUT. Mittel.
20 C	120	53,57	52,76
2 N	28	12,50	
12 H	12	5,36	5,66
8 O	64	28,57	
$C^{20}X^2H^{12}$	224	100,00	

Verpufft beim *Erhitzen* und lässt schwer verbrennliche Kohle. Löst sich nicht in *Wasser*.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether* und scheidet sich aus gesättigten Lösungen als Oel.

Nitrosauerstoffkern $C^{20}X^2H^{10}O^2$.

Binitroanisoïn.


$C^{20}H^{10}N^2O^{10} = C^{20}X^2H^{10}O^2$.

Cahours (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 301.

Nitraniside.

Bildung und Darstellung. 1. Entsteht beim Erwärmen von rauchender Salpetersäure mit Aniscampher unter Freiwerden von viel Wärme und Salpetergas, lässt sich jedoch nicht reinigen, da es nicht in Lösung gebracht werden kann. — 2. Man löst Anisoïn in rauchender Salpetersäure, fällt die Lösung durch Eingiefsen in Wasser und wäscht das niedergefallene weifse Pulver vollständig aus. Kraut.

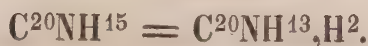
Schneeweifses, stark electrisches Pulver. Kraut. Gelbes Harz, das bei etwa 100° schmilzt und sich beim Destilliren völlig zersetzt. Entwickelt beim Kochen mit concentrirten kaustischen Alkalien viel Ammoniak, löst sich und bildet eine schwarze humusartige Säure = Melanissäure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt.

			Cahours. Mittel.	Kraut. Bei 100°.
20 C	120	50,35	52,38	50,91
2 N	28	11,87	11,25	
10 H	10	4,19	4,54	4,49
10 O	80	33,59	31,83	
$C^{20}X^2H^{10}O^2$	238	100,00	100,00	

Gab etwas zu viel Kohle wegen Gehalt an Anethol. Cahours.

Stickstoffkern $C^{20}NH^{13}$.

Cymidin.


$C^{20}NH^{15} = C^{20}NH^{13},H^2$.

J. Barlow (1855). *Ann. Pharm.* 98, 253. — Anz. d. Resultate *Phil. Mag.* 10, 454; *Chem. Gaz.* 1855, 319; *J. pr. Chem.* 66, 341; *Chem. Centralbl.* 1856, 48; *Instit.* 1856, 163.

Bildung u. Darstellung. (Vergl. VII, 206.) Fügt man Nitrocyme zu einem dicken Brei von Essigsäure und Eisenfeile, wo sogleich Wärme frei wird, und destillirt (nach dem Uebersättigen mit Aetznatron, Kr.?), so wird sehr zusammengesetztes Product erhalten, aus dem Salzsäure das Cymidin aufnimmt. Dieses wird nach dem Entfernen des in Salzsäure unlöslichen Theils durch Natronhydrat aus der Lösung abgeschieden und mit Aether ausgezogen, wo es nach dem Abdestilliren des Aethers als braunes Oel in der Retorte zurückbleibt, das man durch Destilliren im Wasserstoffstrome reinigt.

Eigenschaften. Gelbes, geruchloses Oel, das bei etwa 250° siedet. Neutral. Leichter als Wasser.

Zersetzungen. Wird durch *Iod* nicht, durch *Brom* sehr wenig verändert. — Wird durch *Salpetersäure* heftig angegriffen und gelöst, aus der Lösung scheidet Natron eine halbfeste Substanz aus.

— Erwärmt sich wenig mit *Chlorcyan* und bildet eine, wohl dem Melanilin homologe Base, die nach dem Auskochen der Masse mit Wasser auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung niederfällt. Bildet mit *Chlorbenzoyl* unter Freiwerden von Wärme Krystalle, wohl von Benzoyl-Cymidid.

Verbindungen. Löst sich etwas in *Wasser.*

Cymidin bildet mit Säuren *Salze.*

Schwefelsaures Cymidin. — Weifses, krystallisches Salz. Löst sich in Wasser.

Salzsaures Cymidin. — Starke Salzsäure bildet mit Cymidin weifse Nebel und in Wasser aufsteigendes Oel, das beim Verdunsten oder Schütteln krystallisch erstarrt. Färbt Fichtenholz gelb. Färbt in Lösung die Haut roth. Wird nicht durch Chlorkalk gefärbt. Hält 19,68 Proc. Hydrochlor, ist also $C^{20}NH^{15},HCl$. (Rechnung = 19,72 Proc. HCl.)

Mit *Dreifach-Chlorgold* gibt Cymidin gelbes, krystallisches, in Wasser wenig lösliches Salz.

Chlorplatin-salzsaures Cymidin. — In Wasser gelöstes salzsaures Cymidin gibt mit Zweifachchlorplatin gelben Niederschlag. Löst sich wenig in Wasser, aber reichlich in Weingeist und besonders in Aether.

			BARLOW.
20 C	120	33,78	33,77
N	14	3,94	
16 H	16	4,51	4,67
Pt	98,7	27,79	27,64
3 Cl	106,5	29,98	
$C^{20}NH^{16}Cl,PtCl^2$	355,2	100,00	

Hält, aus α-Nitrocyme dargestellt (= Chlorplatin-salzsaures α-Cymidin), 27,66 Proc. Pt.

Oxalsaures Cymidin. — Weifses, krystallisches, in Wasser unlösliches Salz.

Cymidin löst sich leicht in *Weingeist* und in *Aether.*

Stickstoffkern $C^{20}N^2H^{12}$.

Nicotin.



$C^{20}N^2H^{14} = C^{20}N^2H^{12},H^2$.

POSSELT u. REIMANN. *Mag. Pharm.* 24, 138; ferner 15, 2, 57. Der medicinischen Facultät zu Heidelberg 1828 als Preisschrift eingereicht.
O. HENRY u. BOUTRON-CHARLARD. *J. Pharm.* 22, 689; *J. pr. Chem.* 10, 208.
LIEBIG u. GAIL. *Ann. Pharm.* 18, 66.
ORTIGOSA. *Ann. Pharm.* 41, 114.
BARRAL. *Compt. rend.* 14, 224. Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 151; *J. pr. Chem.* 26, 49; *Ann. Pharm.* 44, 281. — *Compt. rend.* 24, 218; *J. pr. Chem.* 41, 466. Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 20, 345.
MELSENS. *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 465; *Ann. Pharm.* 49, 353; *J. pr. Chem.* 32, 372.
v. PLANTA-REICHENAU. *Dissert. über das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien.* Heidelberg 1846.
SCHLÖSSING. *Compt. rend.* 23, 1142; *J. pr. Chem.* 40, 184. Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 230.

RAEWSKY. *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 322; *J. pr. Chem.* 46, 470; Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 232.
J. BÖDEKER. *Ann. Pharm.* 73, 372.
v. PLANTA u. KEKULÉ. *Ann. Pharm.* 87, 1.
STAHLSCHMIDT. *Ann. Pharm.* 90, 218; *J. pr. Chem.* 63, 89; *Pharm. Centr.* 1854, 680.
OTTO. *Anleitung zur Ausmittlung der Gifte.* Braunschweig 1856, 87.

VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 71, 139) stellte 1809 die ersten Versuche an, das scharfe Princip des Tabaks zu isoliren, welche bereits die Flüchtigkeit und das Verhalten der Nicotinverbindungen gegen Kalihydrat kennen lehrten, aber nicht zur Isolirung des Nicotins führten. Dieses gelang POSSELT u. REIMANN 1828, worauf 1842 ORTIGOSA die Verbindungen des Nicotins und BARRAL das Nicotin selbst analysirte. — DAVY bezeichnete als wässriges Nicotin die beim Destilliren von Tabak oder Tabakwurzeln mit Kalilauge übergehende (ammoniakhaltende) Flüssigkeit, ohne das reine Nicotin zu kennen. Seine Nicotinsalze sind Gemenge von diesen mit Ammoniaksalzen (*Instit.* 1835, 137; *Ann. Pharm.* 18, 63; *J. pr. Chem.* 7, 90; *J. Pharm.* 22, 18).

Bildung. Die trockene Substanz der faulen Kartoffeln gibt beim Destilliren mit Aetzkalk Nicotin, durch den Geruch kenntlich. (? KR.) WINKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 82).

Vorkommen. In Nicotiana Tabacum, rustica, macrophylla und glutinosa, in Verbindung mit Aepfelsäure, POSSELT u. REIMANN. — Als Salz, SCHLÖSSING. — Nicotin findet sich fertig gebildet im Tabak und wird nicht erst bei seiner Darstellung erzeugt. HENRY u. BOUTRON. SCHLÖSSING. Es lässt sich ebensogut durch Magnesia abscheiden, wie durch Alkalien. HENRY u. BOUTRON, auch durch Kalk, Baryt und Ammoniak, SCHLÖSSING. Aus dem kochenden Tabaksinfusum entwickeln einfach- und doppeltkohlensaures Kali scharfe Dämpfe, deren Nicotingehalt sich durch Quecksilbersublimat nachweisen lässt. Kohlensaurer Kalk wirkt ebenso, doch schwächer. SCHLÖSSING. Auch beim Destilliren des Tabaks ohne Alkali geht Nicotin, aber weniger über, HENRY u. BOUTRON, bei zu starkem Eindampfen von wässrigem oder weingeistigem Tabaksinfusum entwickeln sich starke Nicotindämpfe. SCHLÖSSING. Zieht man unveränderten Tabak mit Aether aus, dampft ab und erhitzt, so zeigt sich Nicotingeruch. (Aber nur ein kleiner Theil des Nicotins wird so ausgezogen.) Durch Weingeist lässt sich dem Tabak alle Schärfe entziehen, der weingeistige Auszug gibt mit Sublimat gefällt das Nicotindoppelsalz. SCHLÖSSING. Wird frischer Tabakssaft mit Gerbstoff gefällt, der Niederschlag durch überschüssigen Bleizucker in der Wärme zersetzt, filtrirt, das Blei aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure entfernt, abgedampft, mit kohlensaurem Kalk gemengt und völlig eingetrocknet, so zieht Aether aus dem Rückstande viel Nicotin. HENRY u. BOUTRON. MELSENS vermuthete, dass Nicotin sich erst bei der Gährung oder bei der unvollständigen Verbrennung des Tabaks bilde (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 471).

Die folgenden Sorten Tabak enthalten in 100 Theilen Trockensubstanz der entrippten Blätter an Nicotin: a. *Französische Tabake der Departements* Lot 7,96; Lot et Garonne 7,34; Nord 6,58; Ile et Vilaine 6,29; Pas-de-Calais 4,94; Elsass 3,21 Proc. b. *Amerikanische Tabake.* Virginischer 6,87; Kentucky 6,09; Maryland 2,29; Havanna unter 2 Proc. SCHLÖSSING. — 4 Sorten Paraguay-Tabak enthielten 1,8; 2; 5,5 und 6 Proc. Nicotin. LENOBLE. (*N. J. Pharm.* 22, 30; *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1852, 531.) Bei der Verarbeitung der Tabaksblätter zu Schnupftabak geht durch die Gährung Nicotin verloren, HENRY u. BOUTRON, etwa ²/₃ betragend, so dass 100 Th. trockener Schnupftabak noch etwa 1,36 Proc. Nicotin enthalten, dieses gröfstentheils als in Aether lösliches essigsaures Salz. SCHLÖSSING. (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 246). — Der Tabaksrauch hält Nicotin, welches sich beim Rauchen von langen Porcellanpfeifen in dem Safte der Schwammdose sammelt. MELSENS. Bei der trockenen Destillation von Tabak erhielt UNVERDORBEN (*Pogg.* 8, 399) neben anderen Producten eine Salzbasis, die in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure eingekocht sich in Ammoniak, Fuscin und Odorin (V, 718) zersetzt. Vergl. auch VII, 221 brenzliches Oel des Tabaks.

Darstellung. 1. Man kocht grobgepulverten Tabak mit Wasser aus, verdunstet die durch Leinen geseihte Flüssigkeit zum Extract, schüttelt sie vor dem völligen Erkalten mit 2 Maafs Weingeist von 36°, wo die halbflüssige Masse beim Stehen zwei Schichten bildet, eine untere, beinahe feste schwarze, hauptsächlich aus äpfelsaurem Kalk bestehend, und eine obere schwarze Lösung, welche alles Nicotin enthält. Man decanthirt letztere, destillirt den Weingeist ab, fällt das rückbleibende Extract nochmals mit Weingeist, verdunstet die weingeistige Lösung wiederum und vermischt den Rückstand vor dem völligen Erkalten mit concentrirter Kalilauge, wobei er sich erwärmt. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Aether, welcher Nicotin und andere Stoffe mit sattgelber Farbe aufnimmt. Beim Destilliren der ätherischen Lösung geht bei 180° Nicotin ziemlich farblos über, aber leicht durch Zersetzungsproducte der anderen Stoffe verunreinigt, daher man zweckmäfsiger folgender Maafsen fortfährt. Man fügt zur ätherischen Lösung unter Umschütteln allmählich gepulverte Oxalsäure, wodurch, wenn der Aether nicht zu wässrig ist, sogleich ein weifser Niederschlag von oxalsaurem Nicotin entsteht, der später zum Syrup am Boden des Gefäfses zerfliefst. Man decanthirt, wäscht den niedergefallenen Syrup mit Aether, zersetzt ihn durch Kali, nimmt das freigewordene Nicotin wieder mit Aether auf, erhitzt die ätherische Lösung, um Aether, Wasser und Ammoniak zu verjagen, im Wasserbade, dann allmählich auf 140° einen ganzen Tag, während ein Strom Wasserstoffgas hindurchgeht. Hierauf erhitzt man bis zu 180°, wo farbloses Nicotin übergeht. 1000 Gramm Tabak vom Lot geben 50 bis 60 Gr. Nicotin. SCHLÖSSING. Aehnlich verfuhren schon POSSELT u. REIMANN. Vergl. unten.

2. Man macerirt schlechten Tabak oder Tabaksstaub mit Wasser, dem etwas Vitriolöl oder Salzsäure (1 Proc. vom Gewicht des Wassers) zugesetzt ist, 24 Stunden, verdunstet die abgepresste Flüssigkeit zum Syrup und destillirt sie mit etwa $^1/_6$ Maafs starker Kalilauge, nöthigenfalls unter Nachgiefsen von Wasser, so lange noch alkalisches, Ammoniak und Nicotin haltendes Destillat erhalten wird. Dieses unterwirft man einer der folgenden Behandlungen.

a. Man sättigt es mit Stücken Aetzkali, welches sich unter starkem Erwärmen und Entweichen des meisten Ammoniaks auflöst und das Nicotin als wasserhelle Oelschicht absondert. Diese wird mit dem Heber abgenommen und durch gelindes Erwärmen von anhängendem Ammoniak befreit. LIEBIG u. GAIL.

b. Man neutralisirt es mit Kleesäure, verdunstet zur Trockne, zieht aus dem Rückstand durch kochenden Weingeist das kleesaure Nicotin aus, verdunstet die Lösung zum Syrup und schüttelt im verschlossenen Gefäfse mit Kalistücken und Aether, wo letzterer bei wiederholter Behandlung alles Nicotin aufnimmt. Die ätherische Lösung im Wasserbade destillirt, lässt nacheinander reinen, wasserhaltigen und nicotinhaltigen Aether, endlich Nicotin als farbloses Oel übergehen, das man für sich auffängt. So enthält es noch etwas Wasser. ORTIGOSA.

3. Man digerirt zerschnittenen Elsasser Tabak mit schwefelsäurehaltigem Wasser, presst nach 3 Tagen aus und unterwirft den Rückstand derselben Behandlung, bis er alle Schärfe verloren hat. Die Flüssigkeit wird zur Hälfte abgedampft, mit Kalk destillirt, das Destillat mit Aether geschüttelt und dadurch vom meisten Nicotin befreit, dann in die Blase zurückgegossen und wieder destillirt. Man behandelt das Destillat aufs Neue mit Aether, giefst es nach dem Abnehmen der ätherischen Schicht wieder zurück und so fort, bis der Rückstand in der Blase nicht mehr scharf schmeckt. Die braune ätherische Lösung wird innerhalb 14 Tagen allmählich bis auf 140° erhitzt, wodurch Aether, Wasser und solche Körper verflüchtigt werden, die flüchtiger als Nicotin sind, dann unter Zusatz von gelöschtem Kalk im Wasserstoffstrome bei 190° destillirt, das übergehende schwach gefärbte Nicotin möglichst bei Luftabschluss für sich aufgefangen und rectificirt. Barral.

4. Aus der sogenannten Tabaksbeize. Man verdunstet die mit wenig überschüssiger Schwefelsäure versetzte braune Flüssigkeit zum Syrup, versetzt mit Kalilauge im geringen Ueberschuss, nimmt das freigewordene Nicotin durch Aether auf, versetzt die ätherische Lösung mit Oxalsäure und zerlegt den entstandenen Niederschlag von oxalsaurem Nicotin wieder mit Kalilauge. Durch Schütteln der Kalilauge mit Aether wird das Nicotin abermals aufgenommen, durch Abdestilliren des Aethers und durch Destilliren für sich rein erhalten. Stahlschmidt.

Melsens reinigt das erhaltene Nicotin durch Zusammenstellen mit Kalium, bis dieses auch beim Erwärmen nicht mehr angegriffen wird, destillirt die braune Flüssigkeit im Wasserstoffstrome über Aetzbaryt, wo die mittlere Portion am reinsten übergeht.

Aeltere Vorschriften. Man destillirt Tabak mit Wasser und $^1/_{12}$ Kalihydrat (mit $^2/_5$ Natronhydrat und 12 Th. Wasser. Henry u. Boutron), giefst zum Rückstande noch 2mal Wasser und destillirt wieder, neutralisirt die vereinigten, Tabakscampher, Nicotin und kohlensaures Ammoniak haltenden Destillate mit Schwefelsäure, verdunstet bis fast zur Trockne und zieht aus dem Rückstande das schwefelsaure Nicotin durch absoluten Weingeist. Die weingeistige Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit wässrigem Kali geschüttelt und das frei gemachte Nicotin in Aether aufgenommen. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt das Nicotin zurück, $^1/_{960}$ des Tabaks betragend. Posselt u Reimann. Henry u. Boutron destilliren das schwefelsaure Nicotin mit Natronhydrat und befreien es durch Hinstellen im Vacuum von Ammoniak. — Auch ziehen Posselt u. Reimann den mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereiteten und verdunsteten Absud mit Weingeist von 90 Proc. aus, destilliren den Weingeist ab, zersetzen den Rückstand mit Kalk- oder Bittererdehydrat und scheiden aus ihm das Nicotin durch Destilliren und Schütteln mit Aether wie Schlössing. Sie entwässern den nicotinhaltenden Aether mit Chlorcalcium und verjagen den Aether im Wasserbade. Dieses Nicotin hält eine Spur Chlorcalcium.

Bestimmung des Nicotins im Tabak. Man bringt 10 Gramm Tabakspulver von bekanntem Wassergehalt in ein Glasrohr, dessen unteres verjüngtes und rechtwinklich gebogenes Ende in die seitliche Tubulatur eines Kolbens von $^1/_6$ Litre Inhalt eingefügt ist, befeuchtet den Tabak mit hinreichend Ammoniak, um alles Nicotin freizumachen, giefst Aether in den Kolben und verschliefst seinen Hals mit einem Glasrohr, das die erzeugten Dämpfe in einen Liebig'schen Kühlapparat leitet. Das untere Ende des Liebig'schen Kühlers ist gebogen und mit Hülfe eines Korks in das Glasrohr ein-

gefügt, in dem sich der Tabak befindet, so dass der beim Kochen verflüchtigte und darauf im Kühler wieder verdichtete Aether den Tabak durchzieht, mit Nicotin beladen in den Ballon tropft, dort aufs Neue verflüchtigt und wieder zum Extrahiren des Tabaks benutzt wird. Den so vorgerichteten Apparat erhitzt man 2 bis 4 Stunden, oder so lange, bis einige Tropfen des aus dem Tabak fliefsenden Aethers bei gelindem Verdunsten durchaus kein Nicotin mehr lassen, ersetzt dann das den Tabak haltende Rohr durch eine Vorlage, verschliefst den seitlichen Tubulus des Kolbens und destillirt, bis die anfangs stark ammoniakhaltigen Aetherdämpfe nicht mehr von diesem, aber auch noch kein Nicotin enthalten. Man lässt den Rest des Aethers an freier Luft verdunsten und ermittelt, welche Menge von wässriger Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zum Neutralisiren des rückbleibenden Nicotins (aus welchem sich Harz abscheidet) erforderlich ist. 49 Th. Vitriolöl entsprechen 162 Theilen Nicotin. Schlössing. — Nach demselben Princip, aber mit Anwendung eines anderen Apparats, verfährt Schiel (*Ann. Pharm.* 105, 257; *Chem.* 74, 127).

Zum Nachweis von Nicotin in Vergiftungsfällen geben Vorschriften: Stas, *Bull. de l'acad. de médecine de Belgique* 9, 304; *Jahrb. pr. Pharm.* 24, 313; *Ann. Pharm.* 84, 379; *Lieb. Kopp's Jahresber.* 1851, 640; ferner Orfila, *J. chim. méd.* 27, 399; Vergl. darüber auch Lehmann, *Pharm. Centr.* 1853, 927; Melsens, *Bull. de l'acad. de médecine de Belgique* 2. Sér. 1. Nr. 9; *Chim. pure* 1, 232.

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges Oel, das bei — 6° Posselt u. Reimann, — 10° Barral, noch nicht erstarrt, beim Erwärmen schon unter 100° weifse, unerträglich riechende Dämpfe entwickelt. Ortigosa. Im Vacuum zeigen sich nach einigen Tagen kleine Krystallblättchen im Nicotin, dem chlorsauren Kali ähnlich, an der Luft schnell zerfliefsend. Henry u. Boutron. Destillirt bei 146° sehr langsam über, kommt bei 240° (gegen 250°, Barral) ins Kochen, wobei aber nur ein Theil in weifsen schweren Nebeln farblos und unzersetzt übergeht. Posselt u. Reimann. Vergl. unten. — Spec. Gew. 1,048 Henry u. Boutron; 1,033 bei 4°, 1,027 bei 15°, 1,018 bei 30°, 1,0006 bei 50°, 0,9424 bei 101,5°, Barral. Riecht scharf, wenig nach Tabak, Barral, besonders beim Erwärmen unangenehm stechend, dem trocknen Tabak ähnlich, Posselt u. Reimann, stark, unangenehm nach Tabak, Ortigosa, verdünnt ätherartig, Otto. Schmeckt brennend. Barral. Schmeckt auch verdünnt äufserst scharf und ätzend mit Erstarrung im Gaumen. Henry u. Boutron. Giftig. Tödtet Kaninchen zu $^1/_4$, Hunde zu 1 Tropfen. Posselt u. Reimann. Tödtet, zu 5 Milligramm einem Hunde mittlerer Grösse auf die Zunge gebracht, denselben in 3 Minuten. Barral. Einer erwachsenen Katze $^1/_8$ Gran aufs Auge gestrichen, verengert die Pupille und macht heftige narcotische Zufälle, die in einer Stunde aufhören. Geiger u. Hesse. (*Ann. Pharm.* 7, 293.) Kleine Vögel sterben schon bei Annäherung des mit Nicotin befeuchteten Glasstabes. Sehr schwaches wässriges Nicotin eine Secunde blofs in den Mund genommen, macht heftige Erstarrung, 10 Minuten dauernd, dann einige Stunden Gefühl von Schwere und Kopfweh. Henry u. Boutron. Vergl. auch Melsens. (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 468.)

Reagirt stark alkalisch. — Dampfdichte = 5,829, mit Berücksichtigung des beim Destilliren bleibenden, 3 Proc. betragenden Rückstandes 5,607. Barral. Lenkt das polarisirte Licht stark nach links ab. Laurent (*Compt. rend.* 19, 926.), Wilhelmy (*Pogg.* 81, 527.) — Im Nicotindampfe befindliches Fleisch hält sich unbegränzt lange, wird nur lebhafter roth. Robin. (*Compt. rend.* 32, 177.)

			Barral.	Melsens.	Schlössing. Mittel.
20 C	120	74,08	73,69	74,3	73,59
2 N	28	17,28	17,04	17,3	17,11
14 H	14	8,64	8,86	8,8	8,70
$C^{20}N^2H^{14}$	162	100,00	99,59	100,4	99,40

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
N-Gas	2	1,9412
H-Gas	14	0,9702
Nicotindampf	2	11,2314
	1	5,6157

Auf Grund seiner Analysen des Platindoppelsalzes gab Ortigosa die Formel $C^{10}NH^8$, die Barral annahm. Melsens gab die Formel $C^{10}NH^7$, von der Barral zeigte, dass sie mit seiner (umgerechneten) Analyse übereinstimme, und die Er nach Bestimmung der Dampfdichte, Schlössing nach Bestimmung der Sättigungscapacität des Nicotins gegen Schwefelsäure verdoppelte.

Zersetzungen. 1. Nicotin färbt sich am *Lichte* schnell gelbbraun. Henry u. Boutron. — 2. Es lässt beim *Destilliren* selbst im Kohlensäurestrome stets geringen, etwa 3 Proc. betragenden Rückstand, auch dann stets aufs Neue, wenn es vorher wiederholt destillirt war. Dabei entsteht kein Gas und der in Wasser unlösliche, in Weingeist leicht lösliche Rückstand scheint eine dem Nicotin isomere Modification zu sein. Barral. Nicotin lässt beim Destilliren in Weingeist lösliches, daraus durch Wasser fällbares Harz. Ortigosa. Derselbe Rückstand bleibt auch beim freiwilligen Verdampfen von Nicotin an der Luft. Posselt u. Reimann. — 3. Färbt sich längere Zeit der *Luft* ausgesetzt braun, wird dickflüssiger und zum Theil in Harz verwandelt. Posselt u. Reimann, Barral u. A. — 4. Lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch flammende Körper entzünden, brennt aber mittelst eines Dochtes mit heller, rufsender Flamme. Posselt u. Reimann. Der beim Erhitzen von Nicotin im Tiegel aufsteigende Dunst lässt sich entflammen. Henry u. Boutron.

5. Warmes *Vitriolöl* wirkt nicht sogleich auf Nicotin, aber färbt sich allmählich rothbraun, die Lösung scheidet mit Natronhydrat übersättigt ammoniakfreies Nicotin ab. Henry u. Boutron. Kochendes Vitriolöl zerstört Nicotin völlig (unter Zurücklassung einer schwarzen dicken Masse, Stahlschmidt), so dass die mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit nicht mehr scharf, sondern bitter schmeckt. Posselt u. Reimann.

6. Wässriges Nicotin trübt sich mit *Iodtinctur* (wässriger hydriodiger Säure oder mit Chlor versetztem hydriodigsaurem Kali) erst gelblich, dann karmesinfarben, selbst bei 1000facher Verdünnung, Posselt u. Reimann; es erzeugt mit Iodtinctur leichten kermesbraunen Niederschlag. v. Planta. Sind *Iod* und Nicotin in Aether gelöst, so wird beim Mischen beider Wärme frei und nach einiger Zeit erstarrt das Gemenge zum Krystallbrei von Trijodonicotin. Wertheim. (*Gerhardt Traité* 4, 193).

7. Beim Eintröpfeln von Nicotin in eine mit *Chlorgas* gefüllte Flasche findet heftige, zuweilen mit Lichtentwicklung begleitete Einwirkung und Entwicklung von Salzsäuregas statt, während das Nicotin blutroth wird, aber einige Tage dem Licht ausgesetzt sich entfärbt, dann bei niedriger Temperatur (unter 8°) lange Nadeln

absetzt, die bei wenig erhöhter Temperatur schmelzen. Das am Lichte farblos gewordene Product scheidet mit Wasser in Berührung weifsen Bodensatz ab, der aus Weingeist krystallisirt erhalten werden kann, die darüberstehende sehr saure Flüssigkeit wird bei gelindem Verdunsten rothbraun. BARRAL. Beim Ueberleiten von Chlor über Nicotin wird dunkelbraune feste Substanz erhalten, die sich leicht in Weingeist löst und beim Verdunsten nicht krystallisch abscheidet. STAHLSCHMIDT. — Wässriges Chlor wirkt in der Kälte nicht auf Nicotin und färbt es in der Wärme gelb, ohne Stickgas zu entwickeln. HENRY u. BOUTRON. BARRAL. — Durch wässrige *unterchlorige* Säure wird concentrirtes wässriges Nicotin weifslich getrübt, ohne alle Stickgasentwicklung, die sogleich erfolgt, wenn wenig Ammoniak zugefügt wird. HENRY u. BOUTRON. — Mit wässriger Ueberchlorsäure zersetzt sich Nicotin rasch. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 71, 64). — Beim Einwirken von Chlor auf salzsaures Nicotin wird schön krystallisirte, in Wasser leicht lösliche, in Weingeist unlösliche Chlorverbindung erhalten. GEUTHER u. HOFACKER. (*Ann. Pharm.* 108, 55.)

8. Entwickelt beim Erwärmen mit *Salpetersäure* viele rothe Dämpfe und gibt nach beendigter Reaction beim Destilliren mit überschüssigem Kalihydrat eine flüchtige Base, die Aethylamin zu sein scheint. ANDERSON. (*Ann. Pharm.* 75, 82.) Mit heifser Salpetersäure entsteht Salpetergas und dicke orangegelbe Masse, ohne alle Kleesäure. HENRY u. BOUTRON. Mit Salpetersäure oder *saurem chromsauren Kali* und Schwefelsäure entwickelt Nicotin erstickenden Dampf und bildet braune Flüssigkeit. STAHLSCHMIDT. — Rauchende Salpetersäure greift schon in der Kälte heftig an, ohne es leicht vollständig zu zerstören. POSSELT u. REIMANN.

9. *Natronhydrat* wirkt beim Erhitzen zersetzend auf Nicotin und entwickelt wenig Ammoniak. HENRY u. BOUTRON. — Wasserhaltendes Nicotin mit Stücken Kalihydrat in Berührung löst Kalihydrat und gibt beim Destilliren verschieden von Nicotin riechende Flüssigkeit, 52 Proc. Kohle haltend, die mit Zweifach-Chlorplatin vermischt kein Nicotinplatinchlorid, aber beim Verdunsten der Mischung in Weingeist leicht lösliche Krystalle absetzt. ORTIGOSA. (Vergl. VII, 211.)

10. Beim Ueberleiten von *Cyangas* über Nicotin, STAHLSCHMIDT, beim Einleiten von Cyan in weingeistiges Nicotin, HOFMANN, entsteht braunes, aus Weingeist nicht krystallisirbares Product, STAHLSCHMIDT, ohne basische Eigenschaften, HOFMANN. (*Ann. Pharm.* 66, 145.) —

11. Wirkt langsamer als Anilin auf *Cyanvinester*, eine in schönen Blättern krystallisirende Verbindung bildend. WURTZ. (*Compt. rend.* 32, 418; *Ann. Pharm.* 80, 349).

12. Erwärmt sich in Berührung mit *Iodformafer*, scheidet schweres braunes Oel ab und erstarrt beim Erkalten zu krystallischem Hydriod-Formenicotin. STAHLSCHMIDT. (*Ann. Pharm.* 90, 222.) — Wird in Berührung mit *Iodvinafer* schon bei Mittelwärme, rascher bei 100° in Hydriod-Vinenicotin verwandelt. v. PLANTA u. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 87, 3). — Bei mehrtägigem Erhitzen von *Iodmylafer* mit Nicotin in zugeschmolzenem Rohr wird brauner, auch beim Erkalten und Stehen an der Luft nicht erstarrender Syrup erhalten, der auch beim Verdunsten seiner wässrigen oder weingeistigen Lösungen nicht krystallisirt, aber beim Behandeln mit Wasser den überschüssigen Iodmylafer abscheidet und Lösung von Hydriod-Mylenicotin gibt. STAHLSCHMIDT.

Verbindungen. Mit Wasser. — A. *Gewässertes Nicotin.* — Nicotin nimmt an feuchter Luft rasch Wasser auf, in einem Tage bis zu 10 Proc., welches in einem trocknen Gasstrom vollständig wieder entweicht. SCHLÖSSING. In einem mit Wasserdampf gesättigten Luftraum nimmt Nicotin in 3 Wochen 177 Proc. Wasser auf, welches beim Hinstellen des gewässerten Nicotins neben Kalihydrat wieder entweicht. So mit Wasser gesättigtes Nicotin erstarrt völlig in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz. BARRAL.

B. *Wässriges Nicotin.* — Nicotin löst sich in Wasser nach jedem Verhältniss. POSSELT u. REIMANN, BARRAL u. A. Es bildet (wenn es braune harzige Materie hält, POSSELT u. REIMANN) mit der Hälfte oder weniger Wasser ein klares Gemisch, das durch mehr Wasser trübe wird. ORTIGOSA. Zusatz von Kalihydrat scheidet das Nicotin aus der wässrigen Lösung. LIEBIG u. GAIL.

Nicotin löst bei 100° 10,58 Proc. *Schwefel*, der beim Erkalten gröfstentheils krystallisirt, während das Nicotin dunkelbraun gefärbt bleibt. — Es löst keinen *Phosphor*. BARRAL. Es nimmt *Ammoniakgas* auf und hält dasselbe nicht fester als das Wasser gebunden. SCHLÖSSING.

Mit Säuren. — Nicotin sättigt die Säuren vollständig. Die *Nicotinsalze* krystallisiren theils blättrig, theils körnig, HENRY u. BOUTRON, die einfachen Salze schwierig, leichter die Doppelsalze. BARRAL. Sie schmecken sehr scharf. HENRY u. BOUTRON. Die Salze in Wasser gelöst lassen sich bei mäfsiger Wärme ohne bedeutenden Verlust an Nicotin abdampfen. POSSELT u. REIMANN. Sie verlieren beim Abdampfen einen Theil des Nicotins. HENRY u. BOUTRON. — Sie entwickeln mit Kalilauge Nicotingeruch und geben mit Iod die Kermesfarbe des Nicotins. POSSELT u. REIMANN. Sie lösen sich leicht in Weingeist von 40°, HENRY u. BOUTRON, nicht in Aether, mit Ausnahme des essigsauren Nicotins. SCHLÖSSING. Nicotin fällt die Salze des Mangans, Zinks, Bleis, Eisens (vergl. unten) und den Brechweinstein, wie die Alkalien. HENRY u. BOUTRON. Es fällt Mangan- und Eisensalze in der Kälte, Silbersalze in der Wärme. SCHLÖSSING. Es fällt auch die essigsauren Salze des Bleis, Kupfers und Chlorcobalt. OTTO. Es fällt weder Baryt- noch Kalksalze, aber leitet man in ein wässriges Gemisch von Nicotin mit überschüssigem salpetersaurem Kalk oder salzsaurem Baryt Kohlensäuregas, so werden kohlensaurer Kalk oder Baryt gefällt, 1 At. für 1 At. des angewandten Nicotins betragend. $CaO,NO^5 + C^{20}N^2H^{14} + HO,CO^2 = C^{20}N^2H^{14},HO,NO^5 + CaO,CO^2$. SCHLÖSSING.

Phosphorsaures Nicotin. — Der durch Neutralisiren von Nicotin mit wässriger Phosphorsäure erhaltene farblose Syrup gibt beim Verdunsten an der Sonne weifse, dem Gallenfett ähnliche Krystalle. POSSELT u. REIMANN. — Perlglänzende Blätter. HENRY u. BOUTRON.

Schwefelsaures Nicotin. — 100 Theile Vitriolöl neutralisiren im Mittel 329,7 Th. Nicotin, einfach schwefelsaures Nicotin ($C^{20}N^2H^{14}$, HO,SO^3) bildend. SCHLÖSSING (Rechnung 330,6 Th.) — Bräunlicher, nicht krystallisirender Syrup, POSSELT u. REIMANN. Perlglänzende Blätter, HENRY u. BOUTRON.

Saures jodsaures Nicotin löst sich kaum in Weingeist. HENRY u. BOUTRON.

Salzsaures Nicotin. — Perlglänzende Blätter. HENRY u. BOUTRON. Wird durch Sättigen von Nicotin mit trocknem Salzsäuregas und Hinstellen des Products ins Vacuum in langen, zerfliefslichen weifsen Fäden erhalten, die flüchtiger sind als Nicotin, und sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen. BARRAL. — Beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas über gelinde erwärmtes Nicotin und Austreiben der überschüssigen Salzsäure durch trocknes Wasserstoffgas werden zwischen 1 und 2 At. schwankende Mengen Salzsäure aufgenommen, von der bei gelindem Erwärmen viel entweicht. SCHLÖSSING. Lenkt in Weingeist gelöst das polarisirte Licht nach rechts ab. WILHELMY. (*Pogg.* 81, 527.)

			BARRAL.
$C^{20}N^2H^{14}$	162	68,94	
2HCl	73	31,06	29,74
$C^{20}N^2H^{14}$,2HCl	235	100,00	100,00

Salpetersaures Nicotin krystallisirt schwierig. HENRY u. BOUTRON.

Wässriges Nicotin gibt mit *phosphorsaurer Bittererde* einen gallertartigen Niederschlag, mit *saurer schwefelsaurer Thonerde* nadelförmige Krystalle eines Doppelsalzes. HENRY u. BOUTRON. Es verhält sich gegen *Phosphor-Molybdänsäure* wie Coniin (VI, 526). SONNENSCHEIN (*Ann. Pharm.* 104, 47.) — Es erzeugt in wässriger, $^1/_{250}$ Nicotin haltender Lösung mit *Phosphor-Antimonsäure* (durch Eintröpfeln von Fünffachchlorantimon in wässrige Phosphorsäure bereitet) schwache Trübung. F. SCHULZE (*Ann. Pharm.* 109,179).

Chlorcadmium-salzsaures Nicotin. — Nicotin bildet mit Chlorcadmium schwierig krystallisirende Verbindung, GR. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 1855, 450; *Chem. Centr.* 1856, 47), leicht löslich in Wasser, bei 100° kein Wasser verlierend und der Formel $C^{20}N^2H^{14}$,2HCl + 5CdCl entsprechend. GALLETLY (*N. Edinb. n. phil. Journ.* 4, 94; *Chem. Centr.* 1856, 606).

Durch Fällen von *Zweifach-Chlorzinn* mit Nicotin wird weifses, von *Eisenchlorid* wird gelbbraunes Doppelsalz (ziegelrother Niederschlag, HENRY u. BOUTRON) erhalten. BARRAL. Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* erzeugt wässriges Nicotin grünweifsen Niederschlag, der durch mehr Nicotin nicht blau wird und sich nicht löst. HENRY u. BOUTRON.

Iodquecksilber-Nicotin. $C^{20}N^2H^{14}$,2HgI. Farblose Blättchen, die beim Zusammenreiben von Nicotin mit Einfachjodquecksilber (wobei Wärme frei und dadurch ein Theil des Nicotins verflüchtigt wird) und Auskochen der Masse mit Wasser erhalten werden. WERTHEIM (*Gerhardt, Traité* 4,192).

Iodquecksilber-Hydriod-Nicotin. — Man tropft eine Lösung von Einfachjodquecksilber in Hydriodsäure zu hydriodsaurem Nicotin, bis der jedesmal entstehende Niederschlag bleibend zu werden beginnt, wo nach einigem Stehen das Salz krystallisirt. Die Mutterlauge zersetzt sich beim Abdampfen. Kleine gelbe Säulen, wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist. Wird durch heifses Wasser zersetzt und scheidet rothgelbes, in Kalilauge unlösliches Harz ab. BÖDEKER. — Salzsaures Nicotin fällt aus Iodquecksilberkalium gelbweifsen Niederschlag, nicht in Salzsäure löslich. V. PLANTA.

			BÖDEKER.
$C^{20}N^2H^{16}$	164	19,09	
4 I	508	57,84	58,33
2 Hg	200	23,07	22,71
$C^{20}N^2H^{14}$,2HI+2HgI	872	100,00	

Chlorquecksilber-Nicotin. — Reines und essigsaures Nicotin geben mit Sublimatlösung reichliche weifse Flocken, leicht in Salzsäure, nicht in Weingeist löslich. POSSELT u. REIMANN. Salzsaures Nicotin fällt aus Sublimat weifsen pulvrigen Niederschlag, in Salzsäure und Salmiak leicht löslich. v. PLANTA.

a. *Mit 2 At. Chlorquecksilber.* — Man fällt Sublimatlösung mit wässrigem Nicotin. Weifser krystallischer Niederschlag, der unter 100° schmilzt und gelblich wird. Unlöslich in Wasser und Aether, schwerlöslich in Weingeist. ORTIGOSA.

			ORTIGOSA.
20 C	120	27,72	27,70
2 N	28	6,46	
14 H	14	3,23	3,73
2 Cl	71	16,40	15,86
2 Hg	200	46,19	45,53
$C^{20}N^{2}H^{14},2HgCl$	433	100,00	

b. *Mit 6 At. Chlorquecksilber.* — Man tropft in eine Lösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure gesättigte Sublimatlösung, so lange sich der anfangs entstehende Niederschlag noch wieder auflöst, und stellt die Lösung einige Tage bei Seite, wo sich die Verbindung bei hinreichender Verdünnung in Krystallen abscheidet. Bei zu grofser Concentration entsteht ein Oel, welches durch verdünnte Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Quecksilberchlorid in Krystalle verwandelt werden kann. Klare, farblose oder blassgelbe Krystalle, bisweilen von Zolllänge. Krystallis. im 2gliedr. Systeme. Combin. zweier verticalen Säulen n und u und zwei Paar basischer Flächen m u. t (Fig. 77); dazu kommt eine horizontale Säule l (Fig 78). u : t = 148°55′17″; n : t = 129°40′33″; daraus folgt n : u = 160°45′16″, die Beobachtung gab 160° 43′28″; l : t = 122°57′24″, spaltbar nach m. DAUBER (*Ann. Pharm.* 74, 201).

Löst sich wenig in kaltem Wasser, schmilzt in heifsem zu braunem Harz. Löst sich in säurehaltigem Wasser, wenig in kaltem Weingeist. BÖDEKER.

			BÖDEKER.
$C^{20}N^{2}H^{14}$	162	16,9	
6 Cl	213	21,7	21,6
6 Hg	600	61,4	61,9
$C^{20}N^{2}H^{14},6HgCl$	975	100,0	

Chlorquecksilber-salzsaures Nicotin. Mit 8 At. Chlorquecksilber. $C^{20}N^{2}H^{14},HCl,8HgCl$. — Wird als krystallischer Niederschlag erhalten durch Behandeln der kalten neutralen Lösung von salzsaurem Nicotin mit viel überschüssigem, wässrigem Chlorquecksilber. Krystallisirt aus heifsem Wasser in strahlig gruppirten Nadeln. TH. WERTHEIM. (*Gerhardt, Traité* 4, 191.)

Wässriges Nicotin fällt *Cyanquecksilber* nicht. HENRY u. BOUTRON.

Cyanquecksilber mit Chlorquecksilber-Nicotin. — Man vermischt neutrales salzsaures Nicotin mit gleichviel gesättigter Cyanquecksilberlösung. Farblose, büschelförmig-vereinigte seidenglänzende Säulen, leicht und ohne Zersetzung löslich in kaltem und warmem Wasser und Weingeist. Entwickelt mit Salzsäure Blausäure. Kalilauge fällt die Lösung der Säulen nicht, aber färbt das feste Salz rothgelb. — Hält 60,85 Proc. Quecksilber, 17,76 Proc. Chlor und 2,46 Proc. Cyan, ist also wohl $C^{20}N^{2}H^{14},5HgCl,HgCy$, oder $C^{20}N^{2}H^{14},4HgCl,2HgCy$. BÖDEKER.

Salpetersaures Silberoxyd-Nicotin. — Wässriges Nicotin fällt salpetersaures Silberoxyd nicht. HENRY u. BOUTRON. — a. *Mit ½ At. salpetersaurem Silberoxyd.* $2C^{20}N^2H^{14},AgO,NO^5$. Man vermischt weingeistiges salpetersaures Silberoxyd mit überschüssigem, weingeistigem Nicotin, wo beim freiwilligen Verdunsten der verdünnten Mischung schöne Säulen entstehen, die dem 2- und 1gliedrigen System anzugehören scheinen. WERTHEIM.

b. *Mit 1 At. salpetersaurem Silberoxyd.* $C^{20}N^2H^{14},AgONO^5$. — Wird wie a, aber mit überschüssigem, salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Farblose Säulen. WERTHEIM.

Dreifachchlorgold-Nicotin. — Wässriges Nicotin gibt mit Chlorgoldnatrium röthlichen hellorangen Niederschlag. HENRY u. BOUTRON. Salzsaures Nicotin fällt aus Dreifachchlorgold hellgelbe Flocken, in Salzsäure nicht oder schwierig löslich. v. PLANTA.

Einfach-Chlorplatin-salzsaures Nicotin. — 1. Man fügt unter beständigem Umrühren zu einer lauen Lösung von Einfachchlorplatin in Salzsäure unter Erkälten, weil sich das Gemisch erhitzt, allmählich Nicotin. Es entsteht ein krystallischer Niederschlag von pomeranzenfarbenen Einfachchlorplatin-2fach-salzsaurem Nicotin, dessen Menge bei fortgesetztem Umrühren zunimmt und die von diesem abfiltrirte Mutterlauge liefert beim Abdampfen und Erkälten grade, rothe Säulen von Einfachchlorplatin-salzsaurem Nicotin. — 2. Wird in gröſseren Krystallen erhalten, wenn man das pomeranzengelbe Salz durch Kochen wieder in der Mutterlauge löst, die Lösung im Vacuum erkalten und dort krystallisiren lässt. — 3. Löst man die nach 1 oder 2 erhaltenen rothen Säulen in viel heiſsem Wasser, so trübt sich die Lösung beim Erkalten durch Ausscheidung gelber Krystallschuppen, isomer mit dem nach 1 oder 2 erhaltenen rothen Säulen. RAEWSKY.

Lässt beim Glühen auf Platinblech Platin. Entwickelt mit heiſser Salpetersäure rothe Dämpfe. Wird durch Vitriolöl gebräunt, gibt beim Erhitzen braunen Niederschlag und entwickelt schweflige Säure. — Löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heiſsem (mit zu wenig Wasser erhitzt, wird die Oberfläche des Salzes gallertartig und es wird dadurch weniger löslich), und scheidet sich beim Erkalten in gelben Krystallschuppen aus, isomer mit den rothen Säulen. — Löst sich in kalter Salzsäure und Salpetersäure, nicht in Weingeist und Aether. RAEWSKY.

			RAEWSKY. Mittel. a.	b.
	Rothes Salz.			
20 C	120	24,1	24,00	24,1
2 N	28	5,6	5,50	6,1
16 H	16	3,1	3,25	3,2
2 Pt	197,4	39,7	39,40	39,1
4 Cl	142	28,4	27,85	27,5
$C^{20}N^2H^{14},2HCl+2PtCl$	503,4	100,0	100,00	100,0

a. rothe Säulen, b. gelbe Krystallschuppen.

Nach RAEWSKY = $PtClC^{10}H^7N,HCl$, die salzsaure Verbindung einer eigenthümlichen platinhaltigen Basis (deren entsprechendes Glied unter den Platin-Ammoniakverbindungen [III, 737 u. 749] nicht bekannt ist), was GERHARDT (*Compt. Chim.* 1849, 206) für diese und für die folgende Verbindung bestreitet, da letztere mit Kali Nicotin entwickelt.

Einfach-Chlorplatin-2fach-salzsaures Nicotin. — (Darstellung VII, 218). Pomeranzengelbes krystallisches Pulver (a), scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in Salzsäure in sehr grofsen und regelmäfsigen orangerothen, rhombischen Säulen (b), seiner Lösung in Salpetersäure in kleinen gelben Krystallen (c) aus. Lässt bei Auflösen in (ungenügendem?) kochendem Wasser amorphen Rückstand (d), während aus der Lösung beim Erkalten Salz a anschiefst. RAEWSKY.

Bläht sich auf beim Erhitzen auf Platinblech, entwickelt salzsaures Nicotin, brennt dann wie Zunder und lässt Platin. Wird durch kaltes Vitriolöl weifs, durch heifses unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt und lässt schwarzen Platinrückstand. Entwickelt mit Kali Nicotin. RAEWSKY.

Löst sich nicht in kaltem Wasser. Vergl. oben. Löst sich nicht in Weingeist und Aether. — Löst sich in Nicotin zur rothen Flüssigkeit, mit kaltem Wasser klar mischbar, wird diese Lösung im Vacuum verdunstet, so bleibt eine dicke klebrige, sehr zerfliefsliche Masse, der Melasse ähnlich, in Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Weingeist und Aether löslich und auf keine Weise krystallisirbar, RAEWSKY, vielleicht $C^{20}N^2H^{14},2HCl,PtCl$ oder $C^{20}N^2H^{14},HCl,PtCl$, GERHARDT, (*Compt. chim.* 1849, 206).

			RAEWSKY.			
			a.	b.	c.	d.
Pomeranzenfarbenes Salz.			Mittel.			
20 C	120	20,8	20,5	20,7	20,4	20,5
2 N	28	4,9	6,2	4,9	6,2	6,2
18 H	18	3,1	3,2	3,1	3,4	3,3
2 Pt	197,4	34,3	34,2	34,3	34,0	34,0
6 Cl	213	36,9	35,9	37,0	36,2	36,0
$C^{20}N^2H^{14},4HCl+2PtCl$	576,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Nach RAEWSKY $PtClC^{10}NH^7,2HCl$ (vergl. VII, 218).

Zweifach-Chlorplatin-salzsaures Nicotin. — Nicotinplatinchlorid. — Man vermischt die Auflösungen von salzsaurem Nicotin und Zweifachchlorplatin, wo bei concentrirten Lösungen gelber krystallischer Niederschlag, bei verdünnteren nach einiger Zeit schiefe, 4seitige Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems entstehen. ORTIGOSA. BARRAL erhält dieselbe Verbindung durch Fällen von Zweifachchlorplatin mit Nicotin als körniges Pulver. LIEBIG u. GAIL fällen das bei Darstellung von Nicotin nach VII, 210 erhaltene, Nicotin und Ammoniak haltende Destillat mit Zweifach-Chlorplatin, wo die vom niedergefallenen Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit nach 3—4 Tagen, grofse rubinrothe Krystalle absetzt. — Schmeckt bitter und sehr scharf. POSSELT u. REIMANN.

Wird an der Luft matt und lässt sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. Liefert mit Kalilauge destillirt reines Nicotin. LIEBIG u. GAIL. Löst sich schwierig in Wasser. ORTIGOSA. Löst sich in kochendem Wasser. BARRAL. Löst sich in heifser verdünnter Salzsäure, ORTIGOSA, etwas in Salpetersäure. POSSELT u. REIMANN. Löst sich nicht in Salzsäure. v. PLANTA. Löst sich nicht in Weingeist und Aether, ORTIGOSA, sehr leicht in wenig überschüssigem Nicotin. BARRAL.

			ORTIGOSA.	BARRAL.
20 C	120	20,87	20,98	21,12
2 N	28	4,87	4,74	4,81
16 H	16	2,78	3,09	3,16
2 Pt	197,4	34,36	34,11	34,25
6 Cl	213	37,12		
$C^{20}N^2H^{14}$,2HCl,2PtCl^2	574,4	100,00		

Essigsaures Nicotin. — Nicotin mit Eisessig übersättigt und der Luft ausgesetzt, stellt nach 8 Tagen neutralen Syrup dar. POSSELT u. REIMANN. Essigsaures Nicotin krystallisirt schwierig. HENRY u. BOUTRON. Concentrirte Essigsäure bildet mit der ätherischen Lösung des Nicotins klares Gemisch, dem Wasser das essigsaure Nicotin entzieht. POSSELT u. REIMANN. Auch nach SCHLÖSSING löst sich essigsaures Nicotin in Aether.

Oxalsaures Nicotin. — Krystallisch, leicht löslich in Wasser, POSSELT u. REIMANN, nicht in Aether. SCHLÖSSING. Perlglänzende Blätter. HENRY u. BOUTRON.

Nicotin bildet mit *Tabaksäure* (V, 355) ein krystallisirbares Salz. BARRAL.

Weinsaures Nicotin. — Wird durch Verdunsten seiner Lösung an der Luft als krystallisch körnige, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. POSSELT u. REIMANN.

Purpursaures Nicotin. — Wässriges Alloxan färbt sich mit einigen Tropfen Nicotin nach wenigen Augenblicken dunkel-purpurfarben, dann bilden sich in der rothen Flüssigkeit farblose rhombische Tafeln, denen der Harnsäure, wenn dieselben ihre stumpfen Winkel erhalten haben, sehr ähnlich, mit wenig Wasser von der Mutterlauge zu befreien. Die Krystalle lösen sich in kalter, mäfsig verdünnter Kalilauge mit prächtig-purpurblauer Farbe und Geruch nach Nicotin. Die purpurfarbene Mutterlauge lässt über Vitriolöl verdunstet blutrothen zähen Syrup, der zur amorphen Masse eintrocknet; sie wird durch absoluten Weingeist entfärbt unter Fällung ziegelrother Flocken, die sich in Alkalien mit Carminfarbe lösen und dabei nach Nicotin riechen. SCHWARZENBACH. — Hiernach nimmt SCHWARZENBACH in der Mutterlauge saures purpursaures Nicotin, in den Krystallen neutrales an. (*Wittstein's Vierteljahrsschr.* 6, 424 und 8, 170).

Pikrinsäure fällt aus salzsaurem Nicotin schwefelgelbe Flocken. v. PLANTA.

Gallustinctur fällt aus wässrigem Nicotin weifsen, käsigen Niederschlag, HENRY u. BOUTRON, erzeugt mit salzsaurem Nicotin weifsliche Trübung, die auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure verschwindet, durch mehr Salzsäure wieder hervorgerufen wird. v. PLANTA.

Nicotin mischt sich mit *Weingeist* nach jedem Verhältniss. Das Gemisch lässt beim Destilliren zuerst reineren Weingeist übergehen, dann nicotinhaltigen. POSSELT u. REIMANN.

Es mischt sich mit *Aether* nach jedem Verhältniss, die Lösung lässt beim Destilliren reinen Aether entweichen, nur zuletzt ein wenig Nicotin. Sie tritt an Säuren alles Nicotin ab. POSSELT u. REIMANN. Aether entzieht der wässrigen Lösung alles Nicotin.

Nicotin löst sich in etwa 40 Theilen *Terpenthinöl*, leicht in *Mandelöl*, letztere Lösung schmeckt sehr scharf und verliert beim Schütteln mit Essigsäure alles Nicotin. REIMANN.

Anhang zu Nicotin.

a. Nicotianin oder Tabakscampher.

HERMBSTÄDT. *Schw.* 31, 442; Ausz. *Berz. Jahresber.* 1823, 113.
POSSELT u. REIMANN. *Mag. Pharm.* 24, 138; *Berzel. Jahresber.* 1831, 193.
LANDERER. *Repert.* 53, 205.
BARRAL. *Compt. rend.* 21, 1376.

Von HERMBSTÄDT 1823 aus Nicotiana Tabacum erhalten. — Entsteht nach LANDERER wohl erst beim Trocknen von Tabak, da frische Tabaksblätter Ihm kein Nicotianin lieferten.

Darstellung. Man destillirt das frische oder trockene Kraut mit wenig Wasser, wo milchig trübes Destillat erhalten wird, auf dessen Oberfläche sich nach einigen Tagen Nicotianin in blättrigen Krystallen abscheidet. Man versetzt das übrige Destillat mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag durch eine nicht ganz ausreichende Menge verdünnter Schwefelsäure und überlässt die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten. HERMBSTÄDT. Dieser Bleiniederschlag ist nur kohlensaures Bleioxyd und liefert kein Nicotianin mehr. POSSELT u. REIMANN. Dieselben übergiefsen 6 Pfund trockne Tabaksblätter mit 12 Pfd. Wasser, destilliren 6 Pfd. ab, setzen zum Rückstande 6 Pfd. frisches Wasser, destilliren wieder ab und wiederholen dieses 5 Mal. Aus dem Destillat scheiden sich 11 Gran Nicotianin, während Nicotin in Lösung bleibt. LANDERER zieht aus dem wässrigen Destillat von Tabaksblättern nur einige Quentchen Wasser ab, aus denen sich nach dem Stehen das Nicotianin sondert.

Eigenschaften. Weifs, krystallisch, blättrig, schmilzt in der Wärme und verdampft dann allmählich, HERMBSTÄDT, in offenen Gefäfsen der Luft ausgesetzt bei Mittelwärme in einigen Wochen, POSSELT u. REIMANN. Riecht wie feiner Tabak, HERMBSTÄDT, nach Tabaksrauch und nach Hollunderblüthen, stärker beim Erwärmen, ohne zum Niesen zu reizen, POSSELT u. REIMANN; bewirkt, in die Nase gebracht, Niesen. HERMBSTÄDT. Schmeckt auf der Zunge und im Schlund dem Tabaksdampf ähnlich, HERMBSTÄDT, durchaus nicht scharf, aber warm und bitterlich gewürzhaft. POSSELT u. REIMANN. Bringt eingenommen Ekel und Schwindel hervor, HERMBSTÄDT, bewirkt, zu 2 Gran eingenommen, keine besonderen Zufälle. POSSELT u. REIMANN. Neutral.

Berechnung nach GERHARDT. (*Traité* 4, 193.)			BARRAL.
46 C	276	71,87	71,52
2 N	28	7,30	7,12
32 H	32	8,33	8,23
6 O	48	12,50	13,13
$C^{46}N^{2}H^{32}O^{6}$	384	100,00	100,00

Ist nach BUCHNER (*Repert.* 53, 209) vielleicht eine Verbindung von Nicotin mit einer flüchtigen Pflanzensäure.

Zersetzungen. Färbt sich an der *Luft* braun. HERMBSTÄDT. — Löst sich nicht in kalter, aber in erwärmter *Salpetersäure*, unter Freiwerden von Salpetergas. POSSELT u. REIMANN. — Löst sich in *Kalilauge*, POSSELT u. REIMANN, und lässt beim Destilliren damit Nicotin übergehen. BARRAL.

Löst sich in *Wasser*. HERMBSTÄDT. — Löst sich nicht merklich in wässriger *Salzsäure* und bleibt beim Verdunsten damit unverändert zurück. — Fällt nach HERMBSTÄDT, nicht nach POSSELT u. REIMANN *Bleioxyd-* und *Quecksilberoxydulsalze*. — Fällt Galläpfeltinctur weifs. HERMBSTÄDT.

Löst sich in *Weingeist* und in *Aether*. Die weingeistige Lösung wird nach POSSELT u. REIMANN durch Wasser milchig getrübt, nicht nach HERMBSTÄDT.

b. Brenzliches Oel des Tabaks.

Vergl. VII, 209.
ZEISE. *J. pr. Chem.* 29, 388; *Ann. Pharm.* 47, 127; *Pogg.* 60, 278.

Darstellung. Man destillirt trocknen Tabak und rectificirt den erhaltenen Theer. Das erhaltene Oel wird mehrmals mit Wasser geschüttelt, dann

über Chlorcalcium getrocknet, filtrirt, 2 Mal rectificirt, wobei stets etwas Theer zurückbleibt, jedoch das zweite Mal nur wenig, und die erste Hälfte des Destillats aufgefangen.

Schwach blassgelb, durchsichtig. Spec. Gew. 0,87. Siedet bei etwa 195°.

	Berechnung nach Zeise.		Zeise.
11 C	66	71,00	71,26
11 H	11	11,79	12,01
2 O	16 O u. N	17,21	16,73
$C^{11}H^{11}O^2$	104	100,00	100,00

Das Oel hielt noch 3 Proc. Stickstoff, die Zeise nicht mit in Rechnung zieht. — Da Melsens Nicotin im Tabaksrauch fand, das bei Zeise's Darstellungsweise des Oels nicht abgeschieden wurde, so scheint der Stickstoff als Nicotin beigemengt zu sein, wodurch die Berechnung ganz irrig würde. Kr.

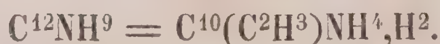
Färbt sich an der *Luft* braun. — *Brennt* mit stark leuchtender, rufsender Flamme. — Wird durch *Kalium* in der Kälte langsam verändert, beim Erwärmen lebhaft angegriffen und in eine braunrothe dickflüssige Masse verwandelt, die beim Destilliren hellgelbes, etwas dickflüssiges Oel von starkem gewürzhaften Geruch gibt, während pechartige Masse bleibt. — Bei 5—6stündigem Kochen des Oels mit Stücken *Kalihydrat* und wenig Wasser im langhalsigen Kolben geht unter Entwicklung von Ammoniak gelbes Oel über, bei 220° siedend, von weniger unangenehmem Geruch als das angewandte Oel und schmelzendes Kalium nicht verändernd. Dieses enthält 79,90 Proc. C, 10,01 Proc. H und 10,09 Proc. O. Der alkalische Rückstand in Wasser gelöst, von der ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und abgedampft, tritt an Weingeist buttersaures Kali ab.

Löst sich kaum in *Wasser*. — Löst *Iod* ruhig mit brauner Farbe. — Absorbirt wenig trocknes *Salzsäuregas*, wird dadurch dickflüssiger und braunroth, durch Ammoniak wieder blassgelb.

Mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* nach jedem Verhältniss.

Bei der langsamen Verbrennung von Tabak in der Pfeife erhielt Melsens (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 471) Nicotin (vergl. VII, 209) und Theer. Letzterer mit Wasser destillirt, liefs braunes, scharfes, eigenthümlich brenzlich riechendes Oel übergehen, während schwarze, zähe, in Weingeist lösliche Masse blieb. Das Oel ist leichter als Wasser, beginnt nach dem Entwässern mit Chlorcalcium bei 140° zu sieden, doch steigt die Temperatur bald auf 200° und endlich auf 300°, und geht dabei anfangs lichtbraun, dann dunkler über.

Formenicotin.



$$C^{12}NH^9 = C^{10}(C^2H^3)NH^4,H^2.$$

Stahlschmidt. *Ann. Pharm.* 90, 222; *J. pr. Chem.* 63, 89; *Pharm. Centr.* 1854, 680.

Methylnicotin. — Nur als Hydrat und in Salzen bekannt.

Bildung. (VII, 214.)

Darstellung. Man vermischt Nicotin mit überschüssigem Iodvinafer, lässt die bald eintretende Einwirkung zu Ende gehen, wäscht das beim Erkalten krystallisch erstarrte (bei nicht genug Iodvinafer syrupartige, dann durch mehr Iodformafer erstarrende), dunkelgefärbte Hydriod-Formenicotin mit Weingeist, krystallisirt aus Wasser um und zerlegt die concentrirte wässrige Lösung mit frischgefälltem Silberoxyd, wo Iodsilber und wässriges Formenicotin erhalten werden. Dieses über Vitriolöl oder bei 100° verdunstet, lässt dunklen, zähen, nicht krystallischen Rückstand, wohl von Formenicotinhydrat.

Schmeckt in Wasser gelöst bitter. Geruchlos. Reagirt stark alkalisch und löst die Oberhaut wie Aetzkali.

Bleibt unverändet beim Erhitzen seiner Hydriodverbindung mit *Iodformafer*.

Formenicotin ist eine starke Basis. Es sättigt die *Säuren* vollkommen und bildet Salze, von denen das *schwefelsaure*, *salzsaure*, *salpetersaure* und *schwefelblausaure* schwierig krystallisiren, gar nicht das *flusssaure*, *essigsaure*, *oxalsaure* und *weinsaure*. — Wässriges Formenicotin fällt aus *Kupfer-* und *Eisensalzen* die Oxyde. Es löst frisch gefälltes *Thonerdehydrat*.

Hydriod-Formenicotin. — (Darstellung VII, 222.) — Löst sich in Wasser, weniger in Weingeist und kaum in Aether.

			STAHLSCHMIDT.
12 C	72	32,28	32,56
N	14	6,27	
10 H	10	4,48	4,60
I	127,1	56,97	56,92
$C^{12}NH^9,HI$	223,1	100,00	

Chlorquecksilber-salzsaures Formenicotin. — Fällt nieder beim Vermischen von Einfachchlorquecksilber mit wässrigem salzsauren Formenicotin und wird aus heißem Wasser in Warzen krystallisirt erhalten. Hält 59,47 Proc. Quecksilber, ist also = $C^{12}NH^9,HCl,4HgCl$ (Rechnung = 59,39 Proc. Hg).

Chlorgold-salzsaures Formenicotin. — Hellgelber Niederschlag, der durch Dreifachchlorgold aus salzsaurem Formenicotin gefällt wird. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist. Hält bei 100° getrocknet, 45,23 Proc. Gold. $C^{12}NH^9,HCl,AuCl^3$ = 45,28 Proc. Au.

Chlorplatin-salzsaures Formenicotin. — Man fällt salzsaures Formenicotin mit 2fach-Chlorplatin und krystallisirt den Niederschlag aus kochendem Wasser um. Krystallisches Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Weingeist.

			STAHLSCHMIDT.
12 C	72	23,92	23,85
N	14	4,64	
10 H	10	3,32	3,44
3 Cl	106,5	35,35	
Pt	98,7	32,77	33,03
$C^{12}NH^9,HCl,PtCl^2$	301,2	100,00	

Mit *Chlorpalladium* vermischtes salzsaures Formenicotin lässt beim Verdunsten zähen Syrup, der aus Weingeist in Krystallen erhalten wird.

Vinenicotin.


$C^{14}NH^{11} = C^{10}(C^4H^5)NH^4,H^2$.

v. PLANTA u. KEKULÉ. *Ann. Pharm.* 87, 2; *J. pr. Chem* 60, 237; *Pharm. Centr.* 1853, 890; *N. Ann. Chim. Phys.* 40, 230.

Aethylnicotin. — Bereits von HOFMANN (*Ann. Pharm.* 79, 31) bemerkt. — Nur in Verbindung mit Wasser und Säuren bekannt.

Bildung. (Vergl. VII, 214.)

Darstellung. Man erhitzt Nicotin mit überschüssigem Iodvinafer im verschlossenen Rohr im Wasserbade eine Stunde, oder bis die Masse beim Erkalten zu gelben Krystallen erstarrt, löst das Product in Wasser, entfernt das sich ausscheidende rothe Harz (das namentlich bei zu lange fortgesetztem Erhitzen entsteht) durch ein Filter und gewinnt durch Verdunsten der Lösung strahlige Krystalle von Hydriod-Vinenicotin. Werden diese in wässriger Lösung mit frisch gefälltem

Silberoxyd digerirt, so wird unter Fällung von Iodsilber wässriges Vinenicotin erhalten, als farblose (oder aus rohem Hydriod-Vinenicotin bereitet schwach rothgelbe) Lösung, geruchlos, von stark bitterm Geschmack, stark alkalischer Reaction und die Oberhaut wie Kalilauge auflösend.

Vinenicotin ist = $C^{14}NH^{11}$ (oder beim Hinzudenken von 1 At. HO = $C^{14}NH^{12}O$, dem NH^4O entsprechend, wenn Nicotin $C^{10}NH^7$, aber besitzt die doppelte Formel = $C^{28}N^2H^{22}$, wenn Nicotin = $C^{20}N^2H^{14}$ ist. v. PLANTA u. KEKULÉ. Es findet bei der Bildung des Vinenicotins eine Spaltung des Nicotins ($C^{20}N^2H^{14}$) statt, wodurch aus 1 At. Nicotin und 2 At. Iodvinafer 2 At. Hydriod-Vinenicotin entstehen. GERHARDT. *Traité* 4, 185. — Vinenicotin, beim Hinzudenken von 1 At. H, verhält sich zum Nicotin, wie Teträthylammonium zum Triäthylamin.

Zersetzungen. 1. Wässriges Vinenicotin trübt sich beim *Erhitzen*, scheidet tiefrothbraunes Oel ab und lässt beim Destilliren braunes Oel und stark alkalische Flüssigkeit übergehen, die im durchfallenden Lichte tiefroth, im auffallenden grün irisirend erscheint, beide die Haut gelb färbend und durchdringend nach faulen Fischen riechend. Ebenso wird das wässrige Vinenicotin beim Stehen an der Luft oder im Vacuum zersetzt. — 2. Hydriod- oder Hydrobrom-Vinenicotin werden durch kalte *Kalilauge* nicht verändert, aber liefern beim Erhitzen damit dieselben Producte wie wässriges Vinenicotin beim Erhitzen. — 3. Hydriod-Vinenicotin schmilzt beim *Erhitzen* sich wenig bräunend, lässt Nicotin und Iodvinafer übergehen, die sich zum Theil in der Vorlage wieder zu Hydriod-Vinenicotin vereinigen. — 4. Concentrirtes wässriges Vinenicotin wird durch Erhitzen mit *Iodvinafer* in Hydriod-Vinenicotin verwandelt, ohne dass eine mehr Aethyl haltende Base entsteht.

Verbindungen. Vinenicotin bildet mit *Säuren* krystallisirbare sehr lösliche Salze. Es ist eine starke Basis, treibt das Ammoniak aus und verhält sich wie die fixen Alkalien gegen Salzlösungen, aus denen der schweren Metalloxyde und alkalischen Erden die Oxyde fällend.

Wässriges Vinenicotin zieht *Kohlensäure* aus der Luft an. — *Schwefelsaures Vinenicotin* ist ein zäher Syrup mit einzelnen Krystalltheilchen.

Hydriod-Vinenicotin. — Wird durch Einwirken von weingeistigem Nicotin auf Iodvinafer, oder durch Umkrystallisiren des nach VII, 223 erhaltenen aus heifsem Weingeist in schönen, zu Warzen gruppirten, farblosen Säulen erhalten, die durch absoluten Weingeist mit einigem Verlust von der rothgelben Mutterlauge getrennt werden. — Zersetzt sich etwas beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung und bildet iodhaltiges rothes Harz. Zerfällt beim Erhitzen nach VII, 224, 3. Löst sich äufserst leicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether.

	Ueber Vitriolöl.		v. PLANTA u. KEKULÉ. Mittel.
$C^{14}NH^{12}$	110	46,39	
I	127,1	53,61	53,55
$C^{14}NH^{11},HI$	237,1	100,00	

Hydrobrom-Vinenicotin. — Beim Zusammenbringen von Bromvinafer mit Nicotin entsteht schon in der Kälte ein Oel, das beim

Erhitzen im Wasserbade zunimmt und endlich zur Krystallmasse erstarrt. — Zerfliefst noch leichter als die Hydriodverbindung. Löst sich ziemlich leicht in absolutem Weingeist.

Hydrochlor-Vinenicotin wird durch Verdunsten seiner Lösung im Vacuum als strahlige Krystallmasse erhalten.

Salpetersaures Vinenicotin. Zäher Syrup mit einzelnen Krystalltheilchen.

Chlorquecksilber-salzsaures Vinenicotin. Einfach-Chlorquecksilber fällt aus salzsaurem Vinenicotin weifse, bald harzartig zusammenballende, beim Erwärmen schmelzende Flocken, die sich in kochendem Wasser lösen und beim Erkalten in schneeweifsen Krystallwarzen ausscheiden. Mit kaltem Wasser zu waschen.

			v. Planta u. Kekulé.
14 C	84	15,22	15,39
N	14	2,54	
12 H	12	2,17	2,25
4 Cl	142	25,72	25,71
3 Hg	300	54,35	54,14
$C^{14}NH^{11},HCl,3HgCl$	552	100,00	

Chlorgold-salzsaures Vinenicotin. — Dreifachchlorgold fällt aus salzsaurem Vinenicotin schwefelgelben Niederschlag, der aus heifser wässriger Lösung beim Erkalten in prachtvollen goldgelben Nadeln krystallisirt.

			v. Planta u. Kekulé. Mittel.
$C^{14}NH^{12}Cl^{4}$	252	56,13	
Au	197	43,87	43,93
$C^{14}NH^{11},HCl,AuCl^{3}$	449	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Vinenicotin. — Salzsaures Vinenicotin fällt aus Zweifachchlorplatin gelbe Flocken, die bald orangeroth und krystallisch werden und aus kochendem Wasser in rhombischen, meist zugespitzten, orangerothen Säulen anschiefsen. Fast unlöslich in kochendem *Weingeist*, unlöslich in *Aether*.

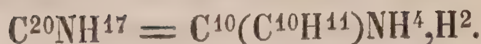
	Ueber Vitriolöl oder bei 100°.		v. Planta u. Kekulé.
14 C	84	26,65	26,61
N	14	4,44	
12 H	12	3,81	3,94
3 Cl	106,5	33,79	
Pt	98,7	31,31	31,29
$C^{14}NH^{11},HCl,PtCl^{2}$	315,2	100,00	

Chlorpalladium wird durch salzsaures Vinenicotin nicht gefällt, beim Verdunsten der gemengten Lösungen wird braunes Gummi erhalten, das beim freiwilligen Verdunsten seiner weingeistigen Lösung grofse braune rhombische Tafeln liefert.

Mit *Oxalsäure* und *Essigsäure* bildet Vinenicotin nicht krystallisirbare Salze.

Gerbsäure fällt wässriges Vinenicotin nicht, *Pikrinsäure* erzeugt schwefelgelbe Flocken.

Mylenicotin.



$C^{20}NH^{17} = C^{10}(C^{10}H^{11})NH^4,H^2$.

STAHLSCHMIDT. *Ann. Pharm.* 90, 226.

Amylnicotin. — Nur in wässriger Lösung und als Platindoppelsalz bekannt.

Bildung (VII, 214). — Man erhitzt Nicotin mit Iodmylafer mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, löst das Product in Wasser, entfernt ausgeschiedenen Iodmylafer und digerirt die Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, wodurch unter Abscheidung von Iodsilber *wässriges Mylenicotin* erhalten wird.

Dieses verhält sich gegen Salzlösungen dem Formenicotin gleich, es sättigt die *Säuren* und bildet Salze, die auch beim langsamen Verdunsten nicht in fester Form erhalten werden. Die mit Salzsäure neutralisirte Lösung des Mylenicotins fällt aus Zweifachchlorplatin hellgelbe Flocken, bei 100° getrocknet 28,25 Proc. Platin haltend, also $C^{20}NH^{17},HCl,PtCl^2$ (Rechnung 27,63 Proc. Pt).

Stammkern $C^{20}H^{16}$.

Terpenthinöl.



$C^{20}H^{16}$.

SAUSSURE. *A. Gehl.* 4, 682. — *Ann. Chim. Phys.* 13, 271; *Schw.* 29, 165; *N. Tr.* 5, 2, 112. — *Pogg.* 25, 370; *Ann. Chim. Phys.* 49, 225; *Ann. Pharm.* 3, 157.
GEHLEN. *A. Gehl.* 6, 471.
URE. *Phil. Trans.* (1818) 2, 338; *Schw.* 28, 329.
HOUTON LABILLARDIÈRE. *J. Pharm.* 4, 5.
UNVERDORBEN. *Pogg.* 8, 485. — Ferner 9, 516. — Ferner 11, 34.
DESPRETZ. *Ann. Chim. Phys.* 24, 323.
BOISSENOT u. PERSOT. *J. Pharm.* 12, 214; *Ann. Chim. Phys.* 31, 442; *N. Tr.* 13, 1, 225.
HERMANN. *Pogg.* 18, 368.
OPPERMANN. *Pogg.* 22, 193.
WINCKLER. *Repert.* 32, 371. — Ferner 33, 185. — Ferner 34, 378.
BLANCHET u. SELL. *Ann. Pharm.* 6, 259; *Pogg.* 29, 133.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 50, 229; *Ann. Pharm.* 6, 250.
MÜLLER. *N. Br. Arch.* 11, 52.
BRANDES. *N. Br. Arch.* 11, 54.
ZELLER. *Repert.* 67, 265. — *Studien über ätherische Oele,* Landau 1850. — *N. Jahrb. Pharm.* 2, 292.
POLEX. *N. Br. Arch.* 18, 280.
BOUTIGNY. *J. Chim. méd.* 10, 385.
GUYOT. *J. Chim. méd.* 12, 487. — *J. phys.* 5, 230.
BIOT. *Ann. Chim. Phys.* 69, 22. — *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 11. — *Compt. rend.* 21, 1.
AUBERGIER. *J. Pharm.* 27, 278.
SOUBEIRAN u. CAPITAINE. *J. Pharm.* 26, 2; *Ann. Pharm.* 37, 311; *N. Br. Arch.* 22, 171. Ferner 24, 17.
DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* 75, 37; *J. Pharm.* 26. 652; *J. pr. Chem.* 22, 81 u. 158; *Ann. Pharm.* 37, 176; *Compt. rend.* 12, 394. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 80; *Compt. rend.* 28, 424; Ausz. *Ann. Pharm.* 71, 349; *J. pr. Chem.* 48, 62.

Weppen. *Ann. Pharm.* 34, 235. Ferner 41, 294.
Wöhler. *Ann. Pharm.* 47, 237.
Rabourdin. *N. J. Pharm.* 6, 185.
Guibourt u. Bouchardat. *N. J. Pharm.* 8, 18; *J. pr. Chem.* 36, 316.
Bouchardat. *Compt. rend.* 20, 1836. — *N. J. Pharm.* 8, 87; *J. pr. Chem.* 36, 311.
Hagen. *Pogg.* 63, 574.
Cailliot. *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 27; *Ann. Pharm.* 64, 376; *J. pr. Chem.* 42, 233.
Scharling. *Chem. Gaz.* 1849, 417; *Ann. Pharm.* 74, 235.
Schneider. *Ann. Pharm.* 75, 101; *Pharm. Centr.* 1850, 845.
Chautard. *Compt. rend.* 33, 671. — *Compt. rend.* 34, 485.
Schönbein. *J. pr. Chem.* 52, 135 u. 185. — Ferner 53, 65. — Ferner 54, 74. — Ferner 66, 272. — Ferner 75, 80 u. 98. — *Pogg.* 106, 337.
Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 55; *J. pr. Chem.* 56, 463; Ausz. *Compt. rend.* 34, 799; *N. J. Pharm.* 22, 31; *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 5. — *N. Ann. Chim. Phys.* 40, 5; Ausz. *Compt. rend.* 36, 425; *Ann. Pharm.* 88, 342; *J. pr. Chem.* 59, 137. — *N. J. Pharm.* 29, 40.
Flückiger. *Berner Mittheilungen,* Juni 1854; *N. J. Pharm.* 29, 40.
Williams. *Chem. Gaz.* 1853, 365; *J. pr. Chem.* 61, 18. — *Chem. Gaz.* 1854, 432; *J. pr. Chem.* 64, 440. — *N. Phil. Mag. J.* 5, 536.
Knop. *Pharm. Centralbl.* 1854, 321, 409 u. 498.

Insbesondere für Terpenthincampher und Terpinol:

Buchner. *Repert.* 9, 276. — Ferner 22, 419.
Geiger. *Mag. Pharm.* 16, 64.
Bernhardi u. Ttommsdorff. *N. Tr.* 16, 2, 46.
Brandes. *N. Br. Arch.* 11, 285.
Voget. *N. Br. Arch.* 23, 291.
Dumas u. Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 57, 334; *Ann. Pharm.* 14, 75; *J. pr. Chem.* 4, 386.
Hertz. *Pogg.* 44, 190.
Wiggers. *Ann. Pharm.* 33, 358. — Ferner 57, 247.
Rammelsberg. *Pogg.* 63, 570.
List. *Ann. Pharm.* 67, 362.
Berthelot. *N. J. Pharm.* 29, 28.

Insbesondere für künstlichen Campher:

Kindt (1803). *A. Tr.* 11, 2, 132.
Ttommsdorff. *A. Tr.* 11, 2, 135.
Cluzel, Chomet u. Boullay. *Ann. Chim.* 51, 270.
Gehlen. *A. Gehl.* 6, 458.
Thénard. *Mém. de la Soc. d'Arc.* 2, 26.
Oppermann. *Pogg.* 22, 199.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 52, 400; *Ann. Pharm.* 9, 56; *Pogg.* 29, 125.
Berthelot. *N. J. Pharm.* 2–, 450. — *N. Ann. Chim. Phys.* 40, 5 u. 31.

Camphène, Deville; *Essence de térébenthine.* — Schon von Marcus Graecus im 8. Jahrhundert beschrieben.

Vorkommen. In der Wurzel, dem Stamm, den Zweigen, Blättern und Fruchthüllen mehrerer zur Familie der Coniferen gehörenden Bäume von den Gattungen *Pinus, Picea, Abies, Larix*; daher auch im *Terpenthin,* dem aus absichtlich in den Stamm dieser Bäume gemachten Einschnitten ausfliefsenden Harzsaft.

Gewinnung. 1. Durch Destilliren der verschiedenen Terpenthinarten für sich oder mit Wasser. — Man leitet auf 107° erhitzte Wasserdämpfe oder Luft entweder direct durch Terpenthin, oder durch ein spiralförmig gewundenes Rohr, welches in dem mit Wasser übergossenen Terpenthin liegt und von seinen Wänden aus die

zum Destilliren des flüchtigen Oels nöthige Wärme auf den Terpenthin überträgt. KATES (*Lond. J.* Sept. 1854, 172. — Ferner Aug. 1855, 86). — Beim Destilliren des Terpenthins für sich geht zuerst Oel über und gegen Ende der Destillation sublimirt Bernsteinsäure. LECANU u. SERBAT (*J. Pharm.* 8, 451). — Letztere bleibt beim Destilliren des venetianischen Terpenthins mit Wasser in dem mit dem Oel gleichzeitig überdestillirenden Wasser gelöst. Venetianischer Terpenthin für sich destillirt, liefert anfangs leichter, später schwerer flüchtiges Oel. UNVERDORBEN. — Das bei trocknem Destilliren des Fichtenharzes anfangs mit dem Oel übergehende, 1—1,5 Proc. vom angewandten Harz betragende, braune oder gelbliche, selten farblose Terpenthinwasser enthält Essigsäure. GRIMM (*Ann. Pharm.* 107, 255).

2. Durch Destilliren verschiedener Pflanzentheile mehrerer Coniferen mit Wasser. Aus den Zapfen der Weifstanne (*Abies pectinata Dec.*), ZELLER, FLÜCKIGER, welche, neben einem fetten Oel im Samen, das flüchtige Oel in den Fruchthüllen enthalten. ZELLER; aus den Zweigen der Fichte (*Pinus abies L.*), GOTTSCHALK (*Ann. Pharm.* 47, 237); aus den Zapfen der Zwergkiefer (*Pinus Mughus Scop.*), BLANCHET u. SELL; aus den zur Bereitung von Waldwolle dienenden Nadeln der Kiefer (*Pinus sylvestris L.*), HAGEN.

Reinigung. 1. Durch Destillation des rohen Terpenthinöls a) *für sich* oder b) *mit Wasser.* Man hebt das aufschwimmende Oel des Destillates vom Wasser ab und entzieht ihm durch Schütteln mit Chlorcalcium das aufgenommene Wasser. — Beim Rectificiren des Terpenthinöls mit Wasser geht zuerst nur Oel und erst gegen Ende der Destillation Wasser mit dem Oel über, wohl weil zur Bildung von Wasserdampf 550°, von Terpenthinöldampf aber nach DESPRETZ nur 76° Wärme erforderlich sind (? GM.), AUBERGIER. — c) *Mit wässrigen Alkalien* oder *alkalischen Erden.* Man destillirt Terpenthinöl mit Kali-Kalkmilch (100 Th. Oel mit 100 Th. Wasser, 1 Th. Pottasche und 1 Th. Aetzkalk, *Berl. Industriebl.* 1841), wo das im Oel gelöste Harz beim Kalk zurückbleibt. GUTHRIE (*Sill. am. J.* 21, 291).

2. Durch Schütteln des Terpenthinöls *mit Vitriolöl.* Man schüttelt Terpenthinöl mit Vitriolöl, das mit einem gleichen Maafs Wasser verdünnt ist, wo sich in der Ruhe zwei Schichten bilden, deren untere braune das Harz aufnimmt, von dem das aufschwimmende Oel durch wiederholtes Schütteln mit neuer Säure, bis sich diese nicht mehr färbt, und zuletzt mit Wasser völlig befreit wird. GUTHRIE.

3. Durch Behandeln des rohen Terpenthinöls mit einer zur Lösung desselben unzureichenden Menge *Weingeist* — Man schüttelt 8 Th. Terpenthinöl mit 1 Th. stärkstem Weingeist (mit wenig rectificirtem Weingeist, SCHULTZE, *N. Br. Arch.* 74, 114); das Gemisch scheidet sich in der Ruhe in 2 Schichten, deren obere eine Lösung des im Oele enthalten gewesenen Harzes, deren untere reineres Oel ist, welches durch wiederholtes Schütteln mit neuen Mengen Weingeist völlig gereinigt wird. NIMMO (*Schw.* 36, 245; *J. of Science* 13, 441).

Modificationen des Terpenthinöls. Das aus den Coniferen gewonnene flüchtige Oel, DUMAS, selbst wenn es aus ein und derselben Gattung durch Destillation dargestellt ist, BERTHELOT, ist kein einfaches Oel, sondern ein Gemenge isomerer Oele, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung je nach Abstammung und Darstellungsweise in ihrem Siedpunkte, spec. Gewichte und optischen Verhalten Verschiedenheiten zeigen und nach BOUCHARDAT sich aus dem ursprünglich im Terpenthin enthaltenen Oel bei seiner Abscheidung

vielleicht durch Einfluss der Luft erst bilden, oder nach Berthelot zum Theil schon im Terpenthin fertig gebildet vorkommen. Hiernach hat man zu unterscheiden:

1. *Französisches Terpenthinöl*, aus dem Bordeaux-Terpenthin von Pinus maritima gewonnen. — Wird franz. Terpenthinöl mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk gemengt einen Tag lang hingestellt, im Vacuum zuerst aus dem Wasserbade, später aus dem Oelbade destillirt, dabei die Vorlage mit Eis gekühlt, so destillirt das Oel unter Verdickung des zurückbleibenden Terpenthins zwischen 80—180° über; das zwischen 80—100° übergehende Oel scheint nur aus Einer Substanz zu bestehen, das spätere Destillat ist ein Gemisch von isomeren Kohlenwasserstoffen und von sauerstoffhaltigen Oelen, deren spec. Gewicht, Siedpunct und Rotationsvermögen (IV, 57) in so engen Grenzen schwanken, dass die Abscheidung eines einzelnen bestimmten Productes daraus unmöglich ist. Selbst bei wiederholtem, fractionirtem Destilliren des Oels lässt sich kein Oel erhalten, welches nicht bei nochmaliger Destillation ein Destillat von andern Eigenschaften bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung zeigte. — Auch die Antheile des Oels, welche nach dem Schütteln desselben mit einer zu seiner vollständigen Lösung unzureichenden Menge Weingeist entweder unter der weingeistigen Lösung zurückbleiben, oder aus der letzteren durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden, haben verschiedene Eigenschaften, indem der Weingeist vorzüglich die Oele löst, welche geringeres Rotationsvermögen besitzen. Berthelot.

2. *Englisches Terpenthinöl* (*Camphen spirit*), aus dem Carolina-Terpenthin von Pinus taeda L., Guibourt u. Bouchardat, aus dem Terpenthin von Pinus australis Mich., Berthelot. — Terpenthin, von Pinus australis im Vacuum bei 100° viermal gebrochen destillirt, lieferte Destillate von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem Rotationsvermögen. Berthelot.

3. *Deutsches Terpenthinöl*, aus dem Terpenthin von Pinus sylvestris L., P. nigra Link, P. rotundata Link, P. abies L.

4. *Templinöl*, aus den Zapfen von Pinus Mughus, Blanchet u. Sell; aus den Zapfen von Abies pectinata Dec., besonders im Canton Bern im Emmenthal und Aargau gewonnen, Flückiger.

5. *Venetianisches Terpenthinöl*, aus dem Terpenthin von Larix europaea Dec.

Eigenschaften. Farbloses, dünnflüssiges, durchsichtiges Oel. Käufliches Oel ist gelblich, Templinöl wenig gefärbt, Blanchet u. Sell, Oel aus den Nadeln von Pinus sylvestr. gelbgrün, Hagen; Templinöl wird mit der Zeit gelblichgrün, Flückiger. — Spec. Gew.: 0,86 bei 22° Saussure, 0,872 bei 10° Despretz, 0,86 bei 31° Brisson, 0,879 Aubergier, 0,867 bei 14° Brix (*Pogg.* 55, 380), 0,872 Biot, 0,86 Soubeiran u. Capitaine, 0,8902 bei 0° Frankenheim (*Pogg.* 72, 422). — Französisches Terpenthinöl 0,865 bei 13° Cailliot (*J. pharm.* 16, 440); 0,8806, mit Wasser rectificirt 0,8736 bis 0,8890, ohne Wasser destillirt 0,8730, 10 Jahre altes Oel über Pottasche destillirt 0,87, Strassburger Terpenthinöl mit Wasser destillirt 0,863, Guibourt u. Bouchardat; 0,8654 bei 15°, zwischen 80 und 100° im Vacuum destillirt 0,864 bei 15°, durch Schütteln mit Weingeist gereinigt 0,8616 bis 0,8630, zwischen 280 und 290° überdestillirtes Oel 0,9203 bei 16°, Berthelot. — Englisches Terpenthinöl: 0,863 Guibourt u. Bouchardat; 0,8665 bei 15°, fractionirt destillirt 0,886 bis 0,878, Berthelot. — Oel von Abies pectinata 0,850 bis 0,856 bei 13°, Cailliot, 0,85, Zeller; Templinöl (Flückiger) 0,856 bei 6° und 0,842 bei 30°, Berthelot. — Oel von Pinus sylvestr. 0,865 bei 13°, Cailliot; rohes Oel 0,8859 bei 12°, rectificirtes 0,868 bei 12°, Hagen. Oel von Pinus abies 0,880 bei 15°, Blanchet u. Sell, das Oel der Zweige mit Kalium behandelt (vergl. unten) 0,856 bei 20°, Wöhler. Oel von Abies canadensis und venetianisches Terpenthinöl 0,863 bei 13°.

Siedpunct: 156°,8 DESPRETZ; frisch rectificirt 152°, alt 158° URE, 150° BLANCHET u. SELL, 157° AUBERGIER, 159°,2 BRIX (*Pogg.* 55, 380), 156° FRANKENHEIM (*Pogg.* 72, 422). — Oel von Pinus Abies kocht bei 155°, BLANCHET u. SELL, aus den Zweigen nach Behandlung mit Kalium bei 167°, WÖHLER; Templinöl von Pinus Mughus bei 165°, BLANCHET u. SELL, Templinöl (FLÜCKIGER) bei 172°, BERTHELOT. — Die ersten Destillationsproducte des mit Weingeist gereinigten französischen Terpenthinöls kochen bei 159,5 bis 160° bei 0,750 Meter Druck, die späteren bei 161 bis 163°, $^1/_{10}$ des Oeles über 200°, BERTHELOT. — Erstarrt nicht bei — 20°, CAILLIOT, nicht bei —110°, FARADAY (*Pogg.* Ergänzungsband 2, 216). Scheidet bei —27° Campher aus, der bei —7° schmilzt. MARGUERON (*J. phys.* 45, 136). — Ausdehnung bei 0,879 spec. Gew. von 0 bis 100° = 0,106927; 10 Minuten gekochtes und destillirtes Oel = 0,103087 AUBERGIER; bei 0° und 0,8902 spec. Gew. = $1 + 0{,}0008474t + 0{,}000001248t^2$ zwischen 11 und 145°, oder von 0 bis 100° = 0,09722, FRANKENHEIM (*Pogg.* 72, 425); des Templinöls (FLÜCKIGER) von 30 bis 130° = 0,112, BERTHELOT. — Zusammendrückbarkeit für eine Atmosphäre bei 12°,6 = 0,0000657, AIMÉ (*Pogg.* Ergänz. Bd. 2, 237). — Brechungsvermögen = 1,471 BECQUEREL u. A. CAHOURS (*Compt. rend.* 6, 867; auch *Pogg.* 51, 427); 1,472, verdicktes Oel = 1,4938, bei 40° flüssig gemacht = 1,4898, DEVILLE (*Compt. rend.* 11, 865; auch *Pogg.* 51, 433); Templinöl (FLÜCKIGER) = 1,467 BERTHELOT. — Das Rotationsvermögen des Terpenthinöls ist unabhängig von dem des Terpenthins, welcher zur Darstellung des Oels diente. — Französisches Terpenthinöl rotirt wie der Terpenthin immer links, aber mit verschiedener Intensität, englisches Terpenthinöl rechts, während der zu seiner Bereitung dienende Terpenthin (von Pinus taeda) links rotirt; venetianisches Terpenthinöl rotirt nach SOUBEIRAN links, der venetianische Terpenthin dagegen rechts. GUIBOURT u. BOUCHARDAT, BIOT. Im käuflichen französischen Terpenthinöl sind vorzugsweise linksrotirende, wenig rechtsrotirende Oele. BERTHELOT.

Links rotiren: Französisches Terpenthinöl 39°,95 BIOT, 43°,38 auf ein spec. Gewicht von 1 berechnet, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, 28°,82 GUIBOURT u. BOUCHARDAT, 35°,4 BERTHELOT. — Mit Wasser rectificirt: erstes Destillat 31°,657, zweites Destillat 22°,327; ohne Wasser destillirt 33°,23, über Pottasche rectificirtes 10 Jahre altes Oel 33°95; Strassburger Terpenthinöl mit Wasser destillirt 11°,69, GUIBOURT u. BOUCHARDAT; zwischen 80 und 100° im Vacuum destillirt 32°,4, gebrochen destillirt 33°,7 bis 32,25, mit Weingeist gereinigt 35°,6 bis 33°,7, bei 240 bis 280° überdestillirt 6°,5, BERTHELOT. Durch Destilliren über freiem Feuer vermehrt Terpenthinöl sein Rotationsvermögen von 28°,33 auf 33°,23. BOUCHARDAT. — Schweizer Terpenthinöl 11°,2, Templinöl (FLÜCKIGER) 76°,9, BERTHELOT; venetianinisches Terpenthinöl 5°,24, GUIBOURT u. BOUCHARDAT.

Rechts rotiren: Englisches Terpenthinöl von Pinus taeda 18°,6, GUIBOURT u. BOUCHARDAT; von Pinus australis 18°,6, BERTHELOT. Gebrochen destillirt 1. = 18°,9. 2. = 18°,8. 3. = 16°,4. 4. = 17°,2, BERTHELOT.

Spec. Wärme 0,462 DESPRETZ, 0,488 DE LA RIVE u. MARCET, 0,42593 REGNAULT (*Pogg.* 51, 71 u. 235), 0,41 BRIX (*Pogg.* 55, 380), 0,416 bei 2°, PERSON (*Pogg.* 74, 422). — Verbrennungswärme, welche bei Vereinigung mit Sauerstoff frei wird von 1 Grm. Terpenthinöl = 10496, von 1 Liter Terpenthinöldampf = 68349 Wärmeeinheiten, GRASSI (*N. J. Pharm.* 8, 177).

Dampfdichte = 5,01 DESPRETZ, 5,013 GAY LUSSAC, 4,763 DUMAS. Latente Wärme des Dampfes 76,8 DESPRETZ, 59,23 oder 62,25 BRIX (*Pogg.* 55, 381); 68,7 FRANKENHEIM (*Pogg.* 72, 422). Spec. Wärme des

Dampfes 177,87 Ure. Der Dampf, mit viel atmosphärischer Luft gemengt, wirkt eingeathmet berauschend, Letellier (*Compt. rend.* 39, 243); verursacht Vergiftungserscheinungen, wenn er sich in frisch mit Terpenthinölfarben gemalten Zimmern bildet, Favrot (*Compt. rend.* 45, 886), verhindert die Keimung der Samenkörner, Ville (*Compt. rend.* 41, 757). — Terpenthinölgeruch entfernt man aus Gefäfsen durch Schütteln derselben mit in kaltem Wasser vertheiltem Senfmehl. Jourdan (*J. chim. méd.* 22, 727). — Neutral gegen Pflanzenfarben. Terpenthinöl aus den Nadeln von Pinus sylvestr. röthet Lackmus wegen Gehalt an Ameisensäure. Hagen. — Riecht und schmeckt stark eigenthümlich, terpenthinartig. Terpenthinöl von Strassburg, Guibourt u. Bouchardat, von Pinus abies, Blanchet u. Sell, riecht angenehm citronenartig; Oel aus den Zweigen von Pinus abies nach Tannenzweigen und fettem Lorbeeröl, nach Behandlung mit Kalium dem Citronen- und Apfelsinenöl ähnlich, Wöhler, Templinöl balsamisch citronenartig, Flückiger, Templinöl von Pinus Mughus nach Orangenblüthen, Blanchet u. Sell; Oel von Abies pectinata gewürzhaft, Cailliot, nach Kümmel, schmeckt gewürzhaft erwärmend, wenig brennend, Zeller; Oel von Pinus sylvestr. riecht gewürzhaft, lavendelartig, Hagen. — Geruch und Geschmack des Terpenthinöls sind abhängig von seinem Ozongehalt; stark ozonisirtes Oel riecht und schmeckt stark pfefferminzartig und wenige Tropfen verursachen auf der Zunge eigenthümlichen, anhaltenden Schmerz; frisch rectificirtes Oel thut dieses nicht und riecht schwächer. Schönbein.

			1. Houton Labillardière.	2. Saussure.	3. Oppermann.	4. Hermann.	5. Blanchet. u. Sell.
20 C	120	88,23	87,6	87,788	84,59	88,88	88,56
16 H	16	11,77	12,3	11,646	11,73	11,12	11,52
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,9	99,434	96,32	100,00	100,08

	6. Dumas.	7. Wöhler.	8. Hagen.	9. Berthelot. a.	9. Berthelot. b.
C	88,4	88,38	88,21	88,0	87,1
H	11,6	11,78	11,61	12,3	11,9
	100,0	100,16	99,82	100,3	99,0

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	16	1,1088
Terpenthinöldampf	2	9,4288
	1	4,7144

2. Hält nach Saussure noch 0,566 Stickstoff; 4. nach Oppermann 3,6728 Sauerstoff; 5. Oel von Pinus abies; 7. aus den Zweigen von Pinus abies nach Behandlung mit Kalium; 8. aus den Nadeln von Pinus sylvestris; 9. a. französisches, b. englisches Terpenthinöl.

Terpenthinöl ist ein Kohlenwasserstoff, da sein Dampf mit Schwefeldampf durch rothglühende Röhren geleitet nur Schwefelkohlenstoff und Hydrothion liefert; es enthält 10 Maafs Kohlenstoff auf 8 Maafs Wasserstoff, und durch Verdichtung von 4 Maafs Kohlenwasserstoff (hydrogène percarburé) mit 2 Maafs Kohlendampf ist 1 Maafs Terpenthinöldampf entstanden, Houton-Labillardière. — Saussure fand im Terpenthinöl neben Kohle und Wasserstoff auch Stickstoff, Hermann keinen Stickstoff und Kohle und Wasserstoff im Verhältniss von 4:3, Oppermann aufser Kohle und Wasserstoff bis zu 4 Proc. Sauerstoff und das Terpenthinöl der Formel $C^{30}H^{51}O$ entsprechend zusammengesetzt. Dumas erklärte nach Oppermanns Analysen Terpenthinöl für eine dem Aether entsprechende Verbindung, in der das von Ihm im Campher angenommene Radical Camphogen mit $^1/_2$ At. Wasser verbunden sei, nach eigenen Untersuchungen aber für eine der Formel $C^{10}H^8$ entsprechende Verbindung und den von Oppermann gefundenen Sauerstoffgehalt aus Beimengungen herrührend. Die schon von Thénard ausgesprochene Vermuthung, Terpenthinöl bestehe aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen, glaubten Blanchet u. Sell durch sein Verhalten gegen Salzsäure bestätigt zu finden, daher sie im Terpenthinöl 2 isomere Oele von der Formel $C^{10}H^8$ annehmen, von denen das eine, *Dadyl*, mit Salzsäure eine feste, das andere, *Peucyl*, eine flüssige Ver-

bindung bilde und deren relatives Verhältniss die Verschiedenheit des Terpenthinöls bedinge. Da aber Terpenthinöl einen constanten Siedepunkt besitzt und sein Rotationsvermögen in der festen salzsauren Verbindung unverändert bleibt, während es in der flüssigen sehr schwach ist, so halten SOUBEIRAN u. CAPITAINE dasselbe für einfach, aber unter dem Einflusse der Salzsäure in 2 isomere Kohlenwasserstoffe zerlegbar. Das *Dadyl* von BLANCHET u. SELL ist mit dem *Camphen* von SOUBEIRAN u. CAPITAINE, mit dem *Terpenthinöl* nach DEVILLE identisch. Das Peucyl von BLANCHET u. SELL ist dem *Peucylen* von SOUBEIRAN u. CAPITAINE, dem *Tereben* von DEVILLE identisch; nach SOUBEIRAN u. CAPITAINE sind beide, nach DEVILLE ist nur Tereben ein Zersetzungsproduct des Terpenthinöls.

Zersetzungen. 1. Der *Luft* dargeboten wird Terpenthinöl allmählich gelblich, zäh, verharzt sich leicht vollständig, UNVERDORBEN, BLANCHET u. SELL, ZELLER, WÖHLER, und bildet endlich Essigsäure, BOISSENOT u. PERSOT, BIZIO (*Brugn. Giorn.* 19, 360), Ameisensäure, LAURENT (*Rev. scient.* 1842, 119), WEPPEN, Harze, UNVERDORBEN, WEPPEN, und bei Gegenwart von Wasser Terpenthinölhydrat (Terpenthincampher), BOISSENOT u. PERSOT. An der Luft dick gewordenes Terpenthinöl enthält viel in Kali theils lösliches, theils unlösliches (dann aber in Weingeist lösliches) Harz und eine Verbindung von Colophonbrandsäure mit einem flüchtigen Oele, welches letztere nur durch diese Brandsäure in wässrigem Kali löslich wird und nur bei Ueberschuss von Kali und Wasser sich abdestilliren lässt. UNVERDORBEN. In lange der Luft ausgesetztem Terpenthinöl hatten sich harte Krystalle gebildet, beim Destilliren ging zuletzt wässrige Essigsäure über, aus der sich nach dem Stehen bei —7° wieder Krystalle ausschieden. BOISSENOT u. PERSOT. An den Deckeln von Zinkkästen, in denen Terpenthinöl aufbewahrt war, fand LAURENT weifse, körnige Krystalle von ameisensaurem Zinkoxyd. — Ameisensäure erkennt man im Terpenthinöl an der sauren Reaction des Oels und des beim Destilliren erhaltenen Wassers. Sie entsteht durch Sauerstoffaufnahme: $C^{20}H^{16} + 40O = 4CO^2 + 8(C^2H^2O^4)$. WEPPEN. — Terpenthinöl bildet an der Luft aufserdem saures Harz, das man durch Schütteln mit kohlensaurer Bittererde und Wasser ausziehen kann. Aus der in Wasser gelösten Bittererdeverbindung fällen Säuren weifsen Niederschlag, dessen weingeistige Lösung die meisten Metallsalze schon in der Kälte, Sublimat erst beim Erhitzen fällt. Aus dem mit essigsaurem Bleioxyd erhaltenen und mit Hydrothion zersetzten Niederschlage zieht Weingeist saures Harz aus, das beim Verdunsten der Lösung theils als braune, zähe Masse, theils in weifsen Krystallschuppen bleibt. Die Bleiverbindung hält 45,99 Proc. C, 6,47 H, 18,36 O und 29,60 PbO, ist also = $C^{28}H^{21}O^9$,PbO. WEPPEN.

2. *Electrische Funken*, die von in Terpenthinöl liegenden und sich sehr nahe, aber nicht ganz berührenden Drahtenden einer Batterie überspringen, veranlassen einen Lichtschein des an den Drahtenden befindlichen Oels und Entwicklung eines permanenten Gases. POGGENDORFF (*Pogg.* 71, 227).

3. Beim *Erhitzen* wird Terpenthinöl in weniger flüchtiges Oel, GAY-LUSSAC, beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen bei mehrerem Atmosphären-Druck theilweise in isomere Verbindungen von hohem Siedpunct verwandelt (vergl. Isoterebenthen und Metaterebenthen). BERTHELOT. — Erhitzen über freiem Feuer erhöht Lösungsvermögen für Federharz und Rotationsvermögen. Es wird beim Destilliren über Ziegelmehl auf freiem Feuer gelblich, nimmt den Geruch nach Thymian und Steinöl an, siedet bei 154°, vermindert sein spec. Gew. von 0,8736 auf 0,842 und ebenso sein Rotationsvermögen, in 3 Versuchen von 28°,83 R. links, auf 8°,68, 13°,02 und 19,03 R. links; vermehrt dagegen sein Lösungsvermögen für Federharz. BOUCHARDAT.

Im Allgemeinen wird das Rotationsvermögen des Terpenthinöls beim Erhitzen über seinen Siedpunct unter Druck vermindert; das des rechts rotirenden englischen Terpenthinöls zuerst vermindert und später in ein Rotationsvermögen nach links umgewandelt; je nach der Dauer und dem Grade der Erhitzung vermehrt sich sein spec. Gewicht und verändern sich bis zu einem gewissen Grade auch seine chemischen Eigenschaften. BERTHELOT. — Aus einem 3 Tage lang auf 50° erhitzten Terpenthinöl sublimirten Krystalle, die sich auch beim Destilliren des Oels im Wasserbade im Halse der Retorte ansetzten, und auf glühende Kohlen geworfen, Harzgeruch verbreiteten, CLUZEL, CHOMET u. BOULLAY (*Ann. Chim* 51, 270). — In Thermometerröhren eingeschlossenes Terpenthinöl färbt sich beim Erhitzen über 200° plötzlich und zieht sich zusammen. AUBERGIER. — Selbst bei 60stündigem Kochen des Terpenthinöls in einer Kohlensäureatmosphäre wird sein Rotationsvermögen nicht verändert, wird aber französisches Terpenthinöl von 0,8654 spec. Gew. bei 15° und 35,4 R. links 5 Stunden in verschlossenen Glasröhren auf 360° erhitzt, so zeigt es 0,9154 spec. Gew. bei 11°. In Weingeist gelöstes Oel zeigte nach 1½stündigem Erhitzen auf 360° = 12°,0 R. links. — Englisches Terpenthinöl von 0,8665 spec. Gew. bei 15° und 18°,6 R. rechts zeigt nach 4stündigem Erhitzen auf 250° = 0,8657 spec. Gew. und 15°,3 R. rechts, nach 60stündigem Erhitzen auf 250 bis 260° = 8°,55 R. links, nach 2stündigem Erhitzen auf 300° = 9°,9 R. links (Isoterebenthen), nach 5stündigem Erhitzen gegen 360° = 0,9075 spec. Gew. bei 11° und 5°,6 R. links unter Gasentwicklung. — Schweizer Terpenthinöl von 0,8618 spec. Gew. bei 15° und 11°,2 R. links zeigt nach 74stündigem Erhitzen auf 300° = 0,8906 spec. Gew. bei 14° und 1°,55 R. links neben Gasentwicklung. Die durch Ueberhitzen des Terpenthinöls erhaltenen Producte zeigen besonders vermehrtes Absorptionsvermögen für Sauerstoff. Sie sind Gemenge mehrerer dem Terpenthinöl isomerer und polymerer Kohlenwasserstoffe, deren Siedpunct theils dem des ursprünglichen Oeles nahe, theils höher als dieses liegt. BERTHELOT. In ein und derselben Zeit nahmen 100 Maafs franz. Terpenthinöl 3,4, englisches 4,7, schweizer 4,9 Maafs, nach 42stündigem Erhitzen auf 300° franz. Terpenthinöl 5, englisches 9,7 und schweizer 16,4 Maafs Sauerstoff auf. BERTHELOT.

4. Durch *Glühhitze*. Wird Terpenthinöldampf mit Luft gemengt durch ein mit gewundenem Kupferblech angefülltes eisernes Rohr geleitet, so sammeln sich in der Vorlage viel Wasser, Krystallnadeln und gelber Theer, der sich allmählich mit den Krystallnadeln vereinigt, dabei tritt Geruch nach Bernsteinöl auf. RICHTER (*Ann. Pharm.* 32, 125).

5. Terpenthinöl ist entzündlich und *brennt* mit hellleuchtender, rufsender Flamme. — Legt man auf den ¼ Zoll aus einer mit Terpenthinöl gefüllten Weingeistlampe hervorragenden und mit Terpenthinöl angefeuchteten Asbestdocht wasserfreie Chromsäurekrystalle, so entzündet sich das Oel flammend, reducirt die Chromsäure zu Chromoxyd, das zu glühen fortfährt, wenn die Flamme vorsichtig ausgeblasen wird, und dabei eigenthümlich riechende, wasserhelle Flüssigkeit bildet, die frei ist von Naphthalin. R. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 57, 134). — Zur Beleuchtung wird für sich rectificirtes oder mit andern Leuchtstoffen gemischtes Terpenthinöl angewandt. — 4 Maafs Weingeist von 95 Proc. mit 1 Maafs Terpenthinöl gemischt brennen in besonders construirten Lampen sehr hell; die Leuchtkraft des Gemisches wird durch Destillation nicht erhöht. AUDUARD (*J. chim. méd.* 19, 717). — Ein unter Erwärmung dargestelltes Gemisch von 5 Th. Weingeist, 10 Th. Terpenthinöl und 1 Th. Oelsäure brennt mit weifsem Lichte ohne Rufs noch Terpenthinölgeruch. ROUSSEAU (*J. chim. méd.* 22, 300). —

4 Th. rectificirter Holzgeist mit 1 Th. über Kalk rectificirtem Terpenthinöl gemischt, brennen in besonders construirten Lampen ohne Rufs mit heller weifser Flamme. FABRE (*Compt. rend.* 21, 161).

6. *Sauerstoffgas* wird von Terpenthinöl reichlich verschluckt. Nach 14tägigem Stehen an der Luft hat es sein Maafs Sauerstoff aufgenommen, ohne davon beim Kochen zu verlieren. BRANDES. — 1 Maafs Terpenthinöl nimmt in 4 Monaten 20 Maafs Sauerstoff auf und entwickelt, wenn es vorher mit Kohlensäure gesättigt war, 16 Maafs Kohlensäure; in 8 Monaten verschluckt es 24,3 Maafs, im 9. Monate wiederum 27.2 Maafs, im 10. Monate bei 18 bis 20° täglich wiederum etwas mehr als 1 Maafs, in den folgenden 33 Monaten aber nur noch 9 Maafs, im Ganzen in 43 Monaten 128 Maafs Sauerstoff. Es färbt sich dabei dunkelgelbbraun, scheidet wenige flüchtige Krystalle ab, bleibt aber flüssig und entwickelt erst, nachdem 50 Maafs Sauerstoff aufgenommen sind, Kohlensäure und Wasserstoff; es scheidet nach dem Abdampfen oder Stehen im Sonnenlichte sehr saure wässrige Flüssigkeit ab, so dafs die Wasserstoffentwicklung wohl Folge der Zersetzung dieses durch Oxydation des Terpenthinöls gebildeten Wassers ist. SAUSSURE. (Vergl. VII, 242.)

7. Terpenthinöl verschluckt *Chlorgas* unter Entwicklung von Wärme und Salzsäuregas; leitet man anfangs das Chlorgas langsam und erst zuletzt in Ueberschuss zu, so verwandelt sich das Terpenthinöl in eine zähe, farblose Flüssigkeit, welche campherartig riecht, bittersüfs schmeckt und Rotationsvermögen nach rechts besitzt, ein Gemenge von Chlorterpenthinöl mit Chlortereben. DEVILLE. — Terpenthinöl wird durch Chlorgas dunkelgelb, dicker aber nicht undurchsichtig und bildet keinen künstlichen Campher. CLUZEL. — Werden 6 Th. Terpenthinöl mit 25 Th. Braunstein und 100 Th. Salzsäure anfangs unter öfterem Umschütteln bis zum Kochen erhitzt, so geht saures Wasser und zähe gelbe Flüssigkeit über, welche schwerer als Wasser ist, gewürzhaft riecht, kein freies Chlor enthält, bei 240 bis 270° siedet, dabei viel Hydrochlor entwickelt und Rückstand lässt, der gelb, grün, blau und endlich schwarz, dick und beim Erkalten fest wird. Das Destillat ist wohl identisch mit dem durch directe Einwirkung des Chlors auf Terpenthinöl entstehenden Product. CHAUTARD.

8. *Brom* zersetzt Terpenthinöl unter Entwicklung von Hydrobrom in Bromterpenthinöl. DEVILLE. — Beim Vermischen von Terpenthinöl mit wenigen Tropfen Brom entweicht Hydrobrom, das Oel erwärmt und verwandelt sich in gelbes zähes Harz. BALARD. (*Ann. Chim. Phys.* 32, 377.) — Mit $^1/_5$ Maafs Wasser vermischtes frisches Terpenthinöl erhitzt sich bei allmählichem Bromzusatz weniger, macht die Farbe des Broms verschwinden, bis auf 100 Th. Terpenthinöl 228 Th. Brom (= 4 At.) verbraucht sind, und verwandelt sich in farbloses gewürzhaft riechendes Oel. G. WILLIAMS. — Mischt man Terpenthinöl mit wässrigem Hydrobrom und verdünnter Schwefelsäure, fügt zu dem schwach trüben Gemisch viel Wasser und wässriges bromsaures Kali, so lange bis die Lösung nach dem Schütteln schwach orangefarben erscheint, nimmt dann durch wässriges unterschwefligsaures Natron das überschüssige Brom fort, so findet man vom Terpenthinöl eine nach Alter und Abstammung verschiedene Menge Brom aufgenommen; für französisches Terpenthinöl 260,2 Proc., für amerikanisches 260,3 Proc., für deutsches 227,1 Proc., einmal bei früheren Versuchen

(wahrscheinlich für unreines oder ein besonderes Oel) 38,7 Proc. betragend. KNOP.

9. *Iod* löst sich in kaltem Terpenthinöl anfangs mit dunkelgrüner Farbe, DEVILLE, aber bald tritt heftiges Verpuffen ein, WALKER (*Pogg.* 6, 126), BLANCHET u. SELL, GUYOT, es entwickeln sich gelbe oder violette Dämpfe, während saures Harz zurückbleibt. Die Dämpfe von Terpenthinöl und Iod wirken sehr heftig unter Entwicklung von viel Hydriod auf einander, GUYOT, sie zersetzen sich erst gegenseitig nach ihrer Verdichtung ohne Erhitzen oder Verpuffen. — Terpenthinöldampf wird von Iod angezogen. WINCKLER. — Wird 1 Th. Iod neben 8 Th. Terpenthinöl unter eine Glocke gestellt, so verwandelt sich das Iod in 3 Tagen in dunkelrothes, weiches, brenzlich balsamisch und nach Iod riechendes Harz, auf dem wässrige hydriodige Säure schwimmt, und nach 8 Tagen hat sich auch in dem mit Terpenthinöl gefüllten Glase eine bräunliche, balsamisch riechende Flüssigkeit abgeschieden. Das so erhaltene Harz braust beim Schütteln mit wässrigem kohlensaurem Kali, sinkt zu Boden und liefert nach dem Waschen mit Weingeist bei der trocknen Destillation Ioddämpfe und dickes, dem Macisnussöl ähnliches Oel, während Kohle und etwas Iodkalium bleiben. Es gibt in Aether gelöst mit Sublimatlösung rothes Iodquecksilber, mit Bleiessig nach einigen Stunden Iodblei. — Es erscheint nach dem Digeriren mit Kalilauge, Waschen mit Weingeist, Lösen in 4 Th. Aether und Verdunsten der Lösung bei mäfsiger Wärme als schwarze, trockne, balsamisch und jodähnlich riechende, beim Entzünden unter Funkensprühen mit stark rufsender Flamme verbrennende Masse, die beim Erhitzen Iod und hydriodige Säure in gelben Nadeln liefert, sich nicht in Wasser, langsam mit dunkelgelber Farbe in Weingeist von 80 Proc., leicht in Aether löst. Die dunkelbraune ätherische Lösung entfärbt sich beim Schütteln mit Kalilauge und der abgegossene Aether hinterlässt nach dem Verdunsten jodfreies, gelbrothes, geruch- und geschmackloses Harz, während die Kalilauge Iod aufnimmt, 42,56 Proc. vom Gewicht des Harzes betragend. WINCKLER. — Beim Destilliren von Iod mit Terpenthinöl entstehen Hydriod und schwärzliches, zähes Oel, welches beim Schütteln mit wässrigem Kali entfärbt wird, DEVILLE; es bleibt Kohle zurück und das Hydriod haltende Destillat scheidet beim Schütteln mit Kali weifse Flocken ab, GUYOT. — Die unter Wärmeentwicklung entstehende braune Lösung von Iod in gleichviel Terpenthinöl lässt beim Destilliren bis zur Trockne viel Hydriod entweichen, während braunes Oel, zuletzt brauner, zu Boden sinkender Balsam übergehen und Kohle zurückbleibt. Das Destillat entwickelt an der Luft gelbliche, nach Hydriod erstickend riechende Dämpfe, schmeckt sehr sauer, verliert das Hydriod beim Stehen an der Luft zum Theil, neben Ammoniak vollständig (dabei wird Ammoniak ins Oel treten, GM.), und erscheint dann farblos, schmeckt unangenehm, riecht brenzlich und scheidet am Boden den übergegangenen braunen Balsam nebst etwas aufgelöstem Iod aus. — Beim Destilliren mit weniger als gleichviel Iod geht Terpenthinöl fast unverändert über, GUYOT.

10. *Salpetersäure* wirkt auf Terpenthinöl verschieden je nach Concentration, Menge und Dauer der Einwirkung. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Terpenthinöl ein und entzündet es oft, BLANCHET u. SELL; überschüssige, mit gleichviel Wasser verdünnte Salpetersäure bildet bei anhaltendem Kochen Kohlensäure, Blausäure, Terephtalsäure (VI, 388), Terebenzinsäure, saure Harze, Terebilsäure (VI, 369), Kleesäure, Terechrysinsäure (V, 818), CAILLIOT, aufserdem Essigsäure, Metacetonsäure und Buttersäure, SCHNEIDER. Durch Einwirkung mäfsig verdünnter Salpetersäure entsteht Essigsäure, bei längerem

Kochen mit sehr verdünnter Salpetersäure entweichen Stickgas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, während in Wasser unlösliches, nach Ameisensäure riechendes Harz bleibt, DEVILLE. — Mit $^1/_2$ Theil Weingeist vermischte Salpetersäure verwandelt Terpenthinöl theilweis in Terpenthincampher. WIGGERS. (*Ann. Pharm.* 57, 247.) — Terpenthinöl aus nordischem Terpenthin erwärmt sich kaum mit Salpetersäure. BONASTRE (*J. Pharm.* 11, 529). — Erhitzt man wenig Terpenthinöl mit überschüssiger, mit ihrem Gewicht Wasser verdünnter Salpetersäure so lange, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, so destillirt unter Entwicklung von Kohlensäure und Blausäure $^1/_4$ des angewendeten Oels mit etwas verringertem Rotationsvermögen über, während Harze und eine saure Flüssigkeit zurückbleiben. Erstere bestehen aus in Weingeist unlöslicher Terephtalsäure und aus 3 darin löslichen Harzen (aus 2 Untersalpetersäure haltigen Stoffen, deren einer sich in Ammoniak mit rother Farbe löst und daraus durch Saüren in gelben Flocken gefällt wird, deren anderer in Ammoniak und fixen Alkalien unlöslich ist, welche aber beide beim Destilliren mit Kali Toluidin geben. CHAUTARD. *N. J. Pharm.* 24, 166.). Wird die saure Flüssigkeit nach dem Verdunsten mit Wasser vermischt, so scheidet sie pechartige gelbe Masse ab, welche aus Harz, Terephtalsäure und Terebenzinsäure (aus einer von Terephthalsäure verschiedenen Säure, SVANBERG u. EKMAN. *J. pr. Chem.* 66, 219.) besteht, und in der sauren Mutterlauge bleiben Kleesäure (4fach kleesaures Ammoniak, RABOURDIN) neben Terebilsäure und wenig Terechrysinsäure. CAILLIOT. — Nur chlorhaltige Salpetersäure erzeugt mit Terpenthinöl Kleesäure und dagegen weniger Terebilsäure, als reine. E. KOPP (*Compt. chim.* 1849, 153). — Tropft man zu sehr gelinde erwärmtem Terpenthinöl, das sich in einer grofsen tubulirten Retorte befindet, sehr allmählich 5—6 Th. concentrirte, mit gleichviel Wasser verdünnte Salpetersäure, und sorgt für gute Abkühlung des Uebergehenden, so findet bald heftige Einwirkung statt. Die ersten Antheile der Salpetersäure bräunen das Oel, die spätern verursachen Erhitzung, Aufkochen der Mischung, Entwicklung rother Dämpfe. Kocht man die Mischung nach Beendigung der Reaction etwa 24 Stunden, so verschwindet das an den Wänden der Retorte anhaftende Harz, es entsteht vorübergehend zäher Schaum und beim Erkalten scheidet sich aus der Säure braunes, bitteres, saures Harz ab. Wird der klare Inhalt der Retorte zuerst bis auf $^1/_3$, später unter Wasserzusatz mehrere Male abdestillirt, so erhält man anfangs grüngelbes, durch Oeltropfen getrübtes, dann klares Destillat, welches neben Salpetersäure Essigsäure, Metacetonsäure und Buttersäure enthält. SCHNEIDER.

11. Beim Destilliren von mit *salpetriger Säure* gesättigtem Terpenthinöl wird schwarzes Harz und flüchtiges rothes, nach Terpenthinöl und Bittermandelöl riechendes Oel erhalten. DEVILLE.

12. *Vitriolöl* zersetzt Terpenthinöl beim Erwärmen unter Entwicklung schwefliger Säure in Tereben und Colophen. DEVILLE. — Das Gemenge erhitzt sich, schweflige Säure entwickelnd, und wird braun und zähe. HATCHETT. — Bei schwachem Erhitzen des Gemenges entsteht zähe, theils in Wasser lösliche, theils darin untersinkende und auch in Weingeist nur schwierig lösliche Masse, LINK, nach Erdbeeren riechendes Oel, wenig flüchtige Säure, viel hellbraunes, bei 100° dünnflüssiges, nicht in Kali lösliches Harz und Extractivstoffe, UNVERDORBEN. — Terpenthinöl mit $^1/_4$ Th. Vitriolöl destillirt, liefert rothbraunes Oel, welches, durch Kali von schwefliger Säure befreit, nach Anisöl, PERES, nach Stein-, Terpenthin- und Rosmarinöl gewürzhaft riecht. HELDTMANN. (*Repert.* 14, 488.) — Wird Terpenthinöl auf Vitriolöl gegossen, so dass sich beide nicht vermischen, so wird das aufschwimmende Terpenthinöl nach 6—8 Tagen dick, löst sich leicht in Vitriolöl und lässt sich aus dieser Lösung durch Wasser abscheiden. Terpenthinöl in gleicher Weise auf Weinschwefelsäure gegossen, löst sich wenig, entwickelt beim Destilliren schweflige Säure und liefert dünnflüssiges, schwefelsäurehaltiges Oel, während dickflüssiges, gleichfalls schwefelsäurehaltiges Oel zurückbleibt. Durch Rectificiren des Destillats über Antimonkalium wird es

dünnflüssig, schwefelsäurefrei, riecht fast wie Terpenthinöl und verharzt sich leicht an der Luft. Das im Rückstand gebliebene dickflüssige Oel lässt sich mit Aether ausziehen, riecht campherartig und verharzt nicht an der Luft. RICHTER. (*Ann. Pharm.* 32, 125.) — Beim Destilliren gleicher Theile Vitriolöl und Terpenthinöl gehen zwei flüchtige Oele über (Tereben und Colophen?), während ein theerartiger und ein fester Rückstand bleiben. Das Destillat gibt an Wasser Schwefelsäure ab, der theerartige Rückstand ist schwarz, geschmacklos, brennt schwierig, scheint sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt zu verflüchtigen, er löst sich leicht und nach jedem Verhältniss in Aether und Terpenthinöl, nur theilweis in Salpetersäure, während der unlösliche Theil erhärtet, nicht in schwacher Essigsäure und Weingeist von 85 Proc., wenig in absolutem Weingeist; gibt bei trockener Destillation Hydrothion, Schwefel und ein flüchtiges Oel, welches ohne Wirkung auf Kalium ist. Der feste schwarze Rückstand besitzt dieselben Eigenschaften, ist nur schwefel- und kohlereicher und weniger löslich. Das Destillat besteht aus 2 Schichten, deren obere pfefferminzartig riecht, sehr sauer ist und nach einiger Zeit Schwefel abscheidet; sie ist nach dem Waschen mit Sodalösung farblos, riecht thymianartig, ist geschmacklos, neutral, brennt wie Terpenthinöl, löst sich nach allen Verhältnissen in absolutem Weingeist, Aether, Terpenthinöl, wird durch Salpetersäure nicht verändert, durch Vitriolöl und Salpetersäure beim Erhitzen unter Entwicklung von salpetriger Säure grünlichgelb, durch Vitriolöl roth gefärbt. Die untere Schichte des Destillats enthält sehr wenig einer unerträglich riechenden Substanz. BOUTIGNY. — Wird Terpenthinöl tropfenweis mit sehr viel Vitriolöl vermischt, so entsteht rothbraune Lösung, die beim Vermischen mit Wasser Tereben ausscheidet; wird dagegen sehr wenig Vitriolöl in viel Terpenthinöl gegossen, so erhitzt sich die Mischung beträchtlich, schwärzt sich und entwickelt viel schweflige Säure. GERHARDT. (*Compt. rend.* 17, 314.)

13. Terpenthinöl zerfällt beim Destilliren mit wasserfreier *Phosphorsäure* in Tereben und Colophen. Phosphorglas färbt Terpenthinöl roth. DEVILLE.

14. *Borsäure* verändert das Rotationsvermögen des damit auf 100° erhitzten Terpenthinöls. Französisches Terpenthinöl von 35°,4 R. links mit wasserfreier Borsäure 130 Stunden auf 100° erhitzt, zeigt 23°,0 R. links. BERTHELOT.

15. *Kohlensäure* zersetzt Terpenthinöl in der Kälte nicht; wird aber Terpenthinöldampf mit feuchter Kohlensäure durch ein bis fast zum Glühen erhitztes Rohr geleitet, so entstehen Kohlenoxyd, Wasser und dünne, dem Aceton ähnliche Flüssigkeit, die mit Cyme isomer ist. ($C^{20}H^{16}+2CO^2=2CO+2HO+C^{20}H^{14}$.) DEVILLE.

16. *Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure* wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Terpenthinöl ein, verändern bei 100° in verschiedenem Grade und je nach Dauer der Einwirkung specifisches Gewicht, Rotationsvermögen, Geruch, Siedpunkt und einige der chemischen Eigenschaften. BERTHELOT. — Französisches Terpenthinöl von 35°,4 R. links zeigt 73 Stunden mit Oxalsäurekrystallen auf 100° erhitzt = 15°,2 R. links, mit Weinsäurekrystallen = 28°,6 R. links, mit wässriger Essigsäure = 31°,3 R. links. — Englisches Terpenthinöl von 18°,6 R. links zeigt nach 30stündigem Erhitzen auf 100° mit Oxalsäurekrystallen = 16°,2 R. rechts, mit Eisessig = 14°,7 R. rechts. BERTHELOT. — Als BERTHELOT Terpenthinöl 63 Stunden mit Oxalsäure auf 100° erhitzte, erhielt er beim nachherigen Destilliren unzersetztes Terpenthinöl, ein nach Tereben riechendes Destillat von 16°,8 bis 35°,4 R. links, endlich zähflüssiges, gelbes, nicht farbenspielendes Destillat und festen Rückstand. — Durch Essigsäure in höherer Temperatur verändertes Oel zeigt der Siedpunkt des angewandten Oels. BERTHELOT. — Beim Destilliren von Terpenthinöl mit Vitriolöl und

essigsaurem Kali gehen Essigsäure, wässrige schweflige Säure, Tereben und Colophen über. DEVILLE.

17. *Wasserfreie Flusssäure* färbt Terpenthinöl selbst bei längerem Einwirken nur schwach gelblich, scheidet etwa $^1/_{554}$ vom Oel einer grauweifsen, talgartigen Substanz ab, ertheilt ihm sehr sauren, stechenden, an der Luft bald verschwindenden Geruch, wobei sich das Oel unter Abscheidung brauner Flocken entfärbt. GEHLEN. Dabei bleibt das Rotationsvermögen unverändert und das entstehende Product enthält wenig Fluor (3,05 Proc.), so dass es nicht als eine Fluorverbindung des Terpenthinöls anzusehen ist. DEVILLE. — 1 Theil Terpenthinöl verschluckt im erkälteten Bleigefäfs die aus $1^1/_2$ Theilen Flussspath durch 3 Theile Vitriolöl entwickelte Flusssäure begierig, wird braun, zähe und trennt sich in der Ruhe in 2 Schichten, eine untere braune rauchende und eine obere Oelschicht, die sich nach dem Waschen mit Wasser völlig in Aether und Terpenthinöl, aber in Steinöl unter Abscheidung weifser, später verschwindender Flocken löst. Die schwierig erfolgende Lösung in absolutem Weingeist scheidet beim Erkalten gelbliche Flocken aus, welche aus den übrigen Lösungen auch nach dem Concentriren und Erkälten auf —19° nicht erhalten werden. Beim Destilliren des veränderten Oels aus Bleiretorten wird rauchendes, campherartig schmeckendes Oel, aus Glasretorten aber dickes, weifses, krystallisches Sublimat von gewürzhaft saurem Geschmack erhalten, ein Gemenge von gebildetem Fluorkiesel mit jenem campherartig schmeckenden Oele, das sich in Aether löst und nach dessen Verdunsten als gelbes, dickes, fluorfreies Harz zurückbleibt. REINSCH (*J. pr. Chem.* 19, 316).

18. Terpenthinöl verschluckt in der Kälte 6—8 Proc. *Fluorborongas* und wird in eine isomere, schillernde, zähe, fast constant bei 300° siedende Flüssigkeit ohne Rotationsvermögen verwandelt. — Terpenthinöl mit 2 Maafs ($^1/_{160}$) Fluorborongas im Glasrohr eingeschlossen, verschluckt dieses, röthet und erhitzt sich ohne Gasentwicklung bis zum Sieden, stärker als durch die Vereinigung zwischen Oel und Fluorborongas veranlasst sein kann. — Zugleich mit eingeschlossener Weingeist wird nicht in Aether verwandelt. BERTHELOT.

19. *Fluorsiliciumgas* wirkt nicht merklich auf Terpenthinöl ein. DEVILLE.

20. *Salzsäuregas* verwandelt Terpenthinöl theilweise in salzsaures Tereben, theilweise in künstlichen Campher. DEVILLE. — Terpenthinöl wird durch Salzsäuregas in Camphen und Peucylen umgewandelt, welche sich dann noch mit Salzsäure vereinigen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Nach BLANCHET u. SELL wird Terpenthinöl durch Salzsäuregas nicht zersetzt, sondern dieses vereinigt sich mit dem im Terpenthinöl schon enthaltenen Dadyl und Peucyl.

21. *Hydrobrom* und *Hydriod* wirken auf Terpenthinöl ähnlich wie Salzsäuregas. DEVILLE.

22. Ein inniges Gemenge von 600 Th. Wasser, 200 Th. *Chlorkalk* und 25 Th. Terpenthinöl entwickelt beim Destilliren angenehmen, ätherischen Geruch, viele Kohlensäure und lässt unter Aufschäumen, auch nach Entfernung des Feuers, ein in der Ruhe in drei Schichten sich trennendes Destillat übergehen, von denen die oberste unzersetztes Terpenthinöl, die mittlere wässriges Chloroform, die untere Chloroform ist. CHAUTARD. — *Unterbromige Säure* bildet, mit Terpenthinöl destillirt, Bromoform. Tropft man Brom in dünnen Kalkbrei, so lange es noch entfärbt wird, so erhitzt und verdickt

sich die Masse. Mit Wasser wieder zur ursprünglichen Consistenz gebracht und mit der Hälfte vom angewandten Kalk an Terpenthinöl unter Umschütteln sorgfältig gemischt, beginnt beim Erhitzen lebhafte, aber weniger heftige Einwirkung als bei Anwendung von Chlorkalk, während Kohlensäure entweicht und wässriges Bromoform übergeht. CHAUTARD.

23. *Flüssiger Schwefelphosphor* verwandelt Terpenthinöl nach monatelanger Berührung in zähes, gelblichrothes Harz, welches den sehr klar und etwas dünnflüssiger gewordenen Schwefelphosphor umgibt. — Schwefelphosphor entzündet sich unter siedendem Terpenthinöl nicht. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 359).

24. *Chlorchromsäure* entzündet Terpenthinöl. THOMSON (*Phil. Trans.* 1827; *Pogg.* 31, 607).

25. *Kalium* wirkt in der Kälte nicht auf Terpenthinöl, BLANCHET u. SELL, DUMAS. — Es färbt Terpenthinöl braun und scheidet braune Flocken aus ohne Gasentwicklung, DEVILLE, HAGEN. — Kalium oxydirt sich, entwickelt Gas und umgibt sich mit dickem Harz, OPPERMANN. — Das Oel der Zweige von *Pinus abies* entwickelte mit Kalium schon nach wenigen Minuten Wasserstoffgas, bildete hellbraune Gallerte und färbte sich braun, weil es sauerstoffhaltiges Oel enthielt. WÖHLER.

26. *Geschmolzenes Kalihydrat* färbt gewöhnliches Terpenthinöl (unter Abscheidung brauner Flocken, DEVILLE), nicht venetianisches, SCHARLING; es ertheilt dem Oel der Zweige von *Pinus abies* beim Destilliren den Geruch des gewöhnlichen Terpenthinöls. WÖHLER. — Gewöhnliches Terpenthinöl färbt sich um so stärker mit Kalihydrat, je älter es ist, und kann sich dabei um 60° erhitzen. — Gewöhnliches und venetianisches Terpenthinöl geben mit Schwefelkohlenstoff und geschmolzenem Kalihydrat geschüttelt nach einiger Zeit weiſse Salzmasse, die sich dem xanthogensauren Kali ähnlich verhält. SCHARLING. — *Concentrirte Kalilauge* verändert Terpenthinöl von *Pinus abies* und *sylvestris* nicht, WÖHLER, HAGEN, venetianisches Terpenthinöl auch nicht beim Destilliren, sofern das Destillat sich gegen Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff unverändert verhält. SCHARLING. Sie färbt gewöhnliches Oel gelb und allmählich braun, BLANCHET u. SELL. — Ein Gemisch von concentrirter Kalilauge und Terpenthinöl trennt sich in 3 Schichten; die obere Schicht ist Oel, die untere Kalilauge, die mittlere ist braun, dick und bleibt in der Kalilauge gelöst, wenn diese schwächer ist. Säuren fällen aus dieser milchigen Lösung ein dickflüssiges, aufschwimmendes, und ein in Klumpen und Flocken niederfallendes Harz, welche sich beide in Weingeist lösen und sauer reagiren. Das flüssige Harz wird nach dem Verdunsten des ihm anhängenden Oels spröde und gelb. POLEX.

27. Terpenthinöl verschluckt $7\frac{1}{4}$ Maaſs *Ammoniakgas* bei 16°, SAUSSURE, färbt sich gelblich, bleibt aber dünnflüssig. GEHLEN. — Es bildet dabei eine talgartige Masse, SAUSSURE. — Die beim Schütteln von Terpenthinöl mit gleichviel wässrigem Ammoniak entstehende milchige Flüssigkeit trennt sich in der Ruhe, besonders bei —8°, in 3 Schichten, von denen die obere Oel, die untere Salmiakgeist, die mittlere dem Opodeldoc ähnliche Gallerte ist, welche letztere vom Flüssigen getrennt und zwischen Fliefspapier gepreſst talgartige, zwischen den Fingern oder wenige Grade über 0° schmelzende Masse bildet. POLEX.

28. Terpenthinöl entzündet sich mit *chlorsaurem Kali* und einigen Tropfen Vitriolöl, verbrennt mit lodernder, stark ruſsender Flamme und läſst Kohle. A. VOGEL jun. (*Ann. Pharm.* 74, 114).

29. *Aetzkalk* entzieht rohem Terpenthinöl bei längerer Berührung seinen unangenehmen Geruch. BLANCHET u. SELL.

30. *Chlorcalcium, Fluorcalcium, Chlorbarium, Chlorstrontium, Iodammonium* und *Chlorammonium* verändern bei 240—250° das Rotationsvermögen des Terpenthinöls und beschleunigen die bei dieser Temperatur sehr langsam erfolgende Umwandlung. BERTHELOT. — Französisches Terpenthinöl von 35°,4 R. links zeigt 7 bis 8 Stunden auf 240 bis 250° erhitzt mit Chlorcalcium 22°,1 R. links, mit Fluorcalcium 5°,9 R. links, mit Chlorbarium 32°,85 R. links, mit Chlorstrontium 28°,4; 2 Stunden auf 250° erhitzt mit Chlorcalcium 25°,15 R. links, 51 Stunden auf 220 bis 250° erhitzt mit Chlorcalcium 15°,2 R. links; 2 Stunden auf 270° erhitzt mit Chlorcalcium 15°,2 R. links; dieses letzte Product siedet bei 161° und ist farblos. — Englisches Terpenthinöl von 18°,6 R rechts zeigt 7 bis 8 Stunden mit Fluorcalcium auf 240 bis 250° erhitzt 7°,4 R. rechts. BERTHELOT.

31. *Chlorzink* wirkt bei Mittelwärme nicht auf Terpenthinöl, verändert bei 100° sein Rotationsvermögen, verlangsamt die Bildung von Terpenthincampher, bildet endlich ein nach der Formel $C^{20}H^{14}$ zusammengesetztes Oel und entwickelt Wasserstoff, dessen Menge mit der Dauer der Einwirkung zunimmt, so dass nach 130 Stunden 15 bis 20 Maafs entwickelt sind. ($C^{20}H^{16} = C^{20}H^{14} + 2H$.) BERTHELOT. Französisches Terpenthinöl von 35°,4 R, links 130 Stunden mit Chlorzink auf 100° erhitzt, zeigt 15°,5 R. links; englisches Terpenthinöl von 18°,6 R. rechts 4 Stunden mit Chlorzink auf 100° erhitzt, zeigt 17°,85 R. rechts. Bei 270° färbt sich Terpenthinöl mit Chlorzink, riecht nach Tereben, sein spec. Gew. steigt von 0,8613 auf 0,8698 bei 11°. Mit Chlorzink auf 100 und 270° erhitztes französisches Terpenthinöl lässt beim Destilliren bei 160° scheinbar unverändertes Oel von 24°,9 bis 35°,4 R. links übergehen, dann röthlich gefärbtes und endlich zähflüssiges, vom Siedpunct des Colophens. BERTHELOT.

32. *Nitroprussidkupfer* erzeugt in Terpenthinöl beim Kochen grünen oder blaugrünen Niederschlag. Hierdurch lässt sich Terpenthinöl in sauerstoffhaltigen Oelen nachweisen, welche Nitroprussidkupfer schwarzbraun oder grün färben und selbst dunkler werden. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57).

33. *Bleiglätte* oder *Mennige* verändern kaltes Terpenthinöl nicht, BRANDES, MÜLLER; aber bilden bei gelindem Erwärmen unter Sauerstoffzutritt Terebentinsäure und Ameisensäure. WEPPEN. — *Bleioxydhydrat* färbt gleichviel Terpenthinöl nach kurzer Zeit dunkelroth, bei weniger Bleioxydhydrat erst nach mehreren Tagen gelblich, während es selbst weifs bleibt. BRANDES. — *Bleiessig* mit gleichviel Terpenthinöl geschüttelt bildet nach wenigen Minuten dickes, pomeranzengelbes bis weinrothes Gemisch, welches sich nicht in Wasser, aber in Weingeist theilweis unter Hinterlassung einer gelblichen, zähen, sauren, bleihaltigen Masse löst; bei Ueberschuss von Bleiessig erfolgt die Färbung langsamer und ist schwächer. BRANDES. MÜLLER. (Vergl. auch Ozon mit Terpenthinöl VII, 242). — Das veränderte Oel ist ein Gemenge von saurem Harz mit Bleioxyd und anhängendem Bleiessig und Terpenthinöl; letzteres scheidet sich bei ruhigem Stehen wasserhell ab, der darunter befindliche Bleiessig ist allein roth gefärbt; zwischen beiden Schichten scheidet sich ein gelber fester Körper aus. Diese Färbung ist nicht durch ein im Terpenthinöl enthaltenes saures Harz bedingt, da auch mit Kalilauge gereinigtes Oel dieselbe annimmt. POLEX. — Concentrirte Lösung von halbessigsaurem Bleioxyd färbt gleichviel 4 Jahr altes Terpenthinöl nach wenigen Minuten, jüngeres Oel nach 2 Stunden dunkelroth; dasselbe Oel färbt sich ebenso beim Kochen mit Bleilösung in ¼ Stunde, SCHINDLER (*N. Br. Arch.* 41, 40). — Nur rohes, nicht aber rectificirtes Terpenthinöl oder Terpenthinöldampf färben Bleiessig in kurzer Zeit röthlich; auch verliert rohes Oel diese Eigenschaft beim Kochen und Destilliren, rectificirtes Oel erlangt sie nach dreimonatlichem Stehen an der Luft wieder. Schüttelt man Terpenthinöl mit Bleiessig in lufthaltender Flasche, so nimmt es Sauerstoff auf, der beim Kochen

für sich oder mit Wasser nicht entweicht, aber das vorher rothe Oel entfärbt sich und scheidet gelbliche Flocken und weifses Oxydhydrat aus. BRANDES. — Das trübe Gemisch von 1 Th. Salmiakgeist, 8 Th. Campherspiritus und 8 Th. Terpenthinöl wird beim Vermischen mit 2 Th. Bleiessig in wenigen Minuten kermesbraun und gesteht in einigen Tagen zu Gallerte. BÜCHNER (*Br. Arch.* 8, 133).

Einschaltung.

Terebentinsäure. $C^{18}H^{14}O^{10}$?

WEPPEN (1842). *Ann. Pharm.* 41, 294.

Acide térébentinique (GERHARDT).

Bildung. 1. Beim Erwärmen von Terpenthinöl mit Bleiglätte. — 2. Bei Einwirkung der Luft auf mit Bleioxyd gemischtes Terpenthinöl. Dabei bildet sich zugleich Ameisensäure. ($C^{20}H^{16} + 14\,O = C^{18}H^{14}O^{10} + C^2H^2O^4$).

Darstellung. Terpenthinöl färbt sich bei gelindem Erwärmen mit Bleiglätte unter starker Sauerstoffabsorption, wird dann allmählich farblos und bildet reichlichen gelben Niederschlag. Man kocht und wäscht diesen mit Weingeist so lange das Ablaufende Wasser noch trübt, zersetzt ihn mit Hydrothion, zieht die Terebentinsäure mit Weingeist aus und verdunstet die Lösung zum Krystallisiren.

Eigenschaften. Bei langsamem Verdunsten der Lösung weifse, zarte Krystalle, bei raschem Verdunsten zähe, braune Masse. Röthet in Weingeist gelöst Lackmus.

			KOLBE. a.	KOLBE. b.
18 C	108	53,46	55,14	54,00
14 H	14	6,93	6,97	6,93
10 O	80	39,61	37,89	39,07
$C^{18}H^{14}O^{10}$	202	100,00	100,00	100,00

Die zur ersten Analyse verwendete Säure enthielt bei höherer Temperatur gebildetes Harz.

Verbindungen. Terebentinsäure fällt in weingeistiger Lösung die meisten Metallsalze; die Niederschläge lösen sich in Weingeist.

Terebentinsaures Bleioxyd. — Wird nach VII, 241 mit ameisensaurem Bleioxyd gemengt als gelber Niederschlag erhalten, welcher durch Waschen mit kochendem Wasser gereinigt werden kann. Verglimmt lebhaft unter Zurücklassung von metallischem Blei, wenn es noch feucht von anhängendem Weingeist etwas über 100° erwärmt wird.

Terebentinsäure löst sich in Weingeist; die Lösung wird durch Wasser getrübt.

34. Wird Terpenthinöl mit *chromsaurem Bleioxyd* und verdünnter Schwefelsäure destillirt, so geht unter Kohlensäureentwicklung wenig wässrige Ameisensäure über und schwefelsaures Chromoxyd bleibt zurück. Destillirt man fast bis zur Trockne, so geht gelbliches, nach römischem Kümmel riechendes Oel über, während brauner Rückstand bleibt. WEPPEN.

35. Mit *Zweifach-Chlorzinn* verdickt sich Terpenthinöl und kann sich bis zur Entzündung erhitzen. J. DAVY.

Verbindungen. 1. *Mit Sauerstoff.* — a. *Terpenthinöloxyd, Terpenthinoxydhydrat*, *Oxyde de camphène hydraté* von LAURENT. — $C^{20}H^{16}O^2,2HO$. — Lässt man in eine zu $^4/_5$ mit Sauerstoff gefüllte und mit Wasser abgesperrte Glasglocke eine $^1/_2$ Centm. dicke Schicht Terpenthinöl treten, stellt ins Sonnenlicht und ersetzt das Sauerstoff-

gas, so oft davon verbraucht ist, so bilden sich an den Wänden der Glasglocke über dem Oel kleine Säulen, welche man sammelt und von Wasser und Oel durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

Geruchlose, aus kochendem Wasser sternförmig krystallisirende Nadeln, die beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser nach Terpenthinöl und Campher riechendes Product liefern, sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen und aus heifsen Lösungen beim Erkalten krystallisiren. SOBRERO. (*Compt. rend.* 33, 66; *Ann. Pharm.* 80, 106).

			SOBRERO.
20 C	120	70,58	70,58
18 H	18	10,58	10,58
4 O	32	18,84	18,84
$C^{20}H^{16}O^2,2HO$	170	100,00	100,00

b. Terpenthinöl verschluckt *Sauerstoffgas,* erhält dadurch veränderte Eigenschaften und wird zu *ozonisirtem Terpenthinöl.* In diesem scheint ein Theil des aufgenommenen Sauerstoffs fester, ein zweiter (bis zu 5,2 Proc. vom Terpenthinöl betragender) loser gebunden zu sein, insofern letzterer auf andere Körper übertragen werden kann und noch die Eigenschaften des freien Ozons besitzt. SCHÖNBEIN. — Die Bildung des ozonisirten Terpenthinöls erfolgt beim Schütteln von Terpenthinöl mit kalter beleuchteter Luft, um so rascher, je vielfacher die Berührung zwischen Oel und Sauerstoff, je intensiver die Beleuchtung und je niedriger die Temperatur ist. Lässt man daher in einer zu $^3/_4$ mit Luft gefüllten Flasche Terpenthinöl 4 Monate im zerstreuten Licht stehen, unter Ersatz der verbrauchten Luft, so wird es als dünnflüssiges, saures, oxydirendes Oel erhalten. — Ozonisirtes Terpenthinöl wirkt oxydirend auf folgende Stoffe. Es entfärbt Indigolösung beim Schütteln, besonders erwärmte (bringt man daher in eine Flasche etwas ozonisirtes Oel und einen mit Indigolösung gebläuten Leinwandstreifen, so wird er nach einigen Stunden gebleicht), es verwandelt wässrige schweflige Säure unter Wärmeentwicklung in Schwefelsäure, es färbt Iodkaliumlösung sogleich braungelb, wobei das Oel röthlich, beim Erwärmen vom ausgeschiedenen Iod braungelb wird (bringt man es daher auf Iodkaliumstärkepapier, so wird dieses braun, mit Wasser befeuchtet blau), es verwandelt heifse Eisenvitriollösung in zum Theil sich ausscheidendes (basisches), zum Theil gelöst bleibendes schwefelsaures Eisenoxyd. Ozonisirtes Terpenthinöl färbt weifses kaliumhaltiges Eisencyanür blau, wässriges gelbes Blutlaugensalz tiefgelb, besonders beim Sieden, es macht Arsenflecken, die man auf einer Porcellanschale damit übergiefst, unter Bildung von Arsensäure nach 10—15 Minuten vollständig verschwinden (es wirkt nicht auf Antimonflecken, selbst nicht nach längerer Zeit), es entfärbt in Wasser vertheiltes Schwefelarsen beim Erwärmen und Schütteln, ebenso Schwefelblei und damit gefärbte Papierstreifen, die man in Flaschen aufhängt, welche etwas ozonisirtes Oel enthalten. SCHÖNBEIN. — Hierdurch lässt sich Terpenthinöl in anderen käuflichen Oelen erkennen, welche die Luft nicht ozonisiren. WILLIAMS, OVERBECK (*N. Br. Arch.* 90, 138). — Ozonisirtes Terpenthinöl bildet mit Phosphor unter Luftabschluss gekocht phosphorige Säure, es bildet mit etwas Essigsäure und fein vertheiltem Silber geschüttelt essigsaures Silberoxyd, es löst Guajakharz zur anfangs farblosen, dann besonders beim Erwärmen blau werdenden Flüssigkeit, indem sich in der Wärme das Ozon mit dem Guajak verbindet. Die oxydirenden Wirkungen des ozonisirten Terpenthinöls werden durch beigemischte Blutkörperchen und Eisenoxydulsalze erhöht. Erstere werden dabei vollständig oxydirt, Eisenoxydul wird zu Eisenoxyd. — Ein Gemisch von 2 Proc. Ozon enthaltendem Terpenthinöl mit Bleiessig färbt sich beim Schütteln bei Mittelwärme citronen- bis rothgelb und bildet Bleioxyd und Blei-

superoxyd, die sich zum Theil sogleich, zum kleineren Theil noch aus dem filtrirten Oel nach 24 Stunden ausscheiden, so dass dieses nur schwach von gelöstem Bleisuperoxyd gefärbt, aber oxydirend wirkend zurückbleibt. Die stärkste Färbung nimmt ein Gemisch von 1 Maafs Bleiessig und 2 Maafs ozonisirtem Oel an, aber auch bei jedem andern Verhältniss der Mischung wird oxydhaltiges Bleisuperoxyd gebildet. — Ozonisirtes Terpenthinöl kann jedoch auch reducirend wirken. — Es entzieht dem Bleisuperoxyd einen Theil seines Sauerstoffs (ozonfreies Terpenthinöl wirkt nicht auf Bleisuperoxyd), verliert dabei seinen Ozongehalt und lässt ein nicht untersuchtes Gas entweichen, es entfärbt die durch Bleisuperoxyd gefärbte Guajaktinctur, die wässrigen Lösungen des übermangansauren Kalis und der mit Schwefelsäure versetzten Chromsäure. Daher färbt sich auch stark ozonisirtes Terpenthinöl beim Schütteln mit wenigen Tropfen Bleiessig nicht, indem das zuerst erzeugte Bleisuperoxyd durch das reichlich vorhandene Ozon rasch wieder zersetzt wird. Ozonisirtes Terpenthinöl verliert beim Kochen seine eigenthümlichen Eigenschaften theilweis. SCHÖNBEIN. Es erlangt sie beim Stehen an der Luft wieder und der beim Destilliren bleibende gelbliche Rückstand besitzt doppelt so grofses Bleichvermögen als das Destillat, ohne dass dabei Sauerstoff fortgeht. WILLIAMS. — Die gleichzeitig oxydirenden und reducirenden Eigenschaften des Terpenthinöls erklärt SCHÖNBEIN, indem Er annimmt, es sei im Bleisuperoxyd positives, im ozonisirten Terpenthinöl negatives Ozon enthalten, aus deren Vereinigung gewöhnlicher Sauerstoff hervorgehe.

2. *Mit Wasser.* — Terpenthinöl bildet mit Wasser 3 verschiedene Verbindungen.

A. Terpenthincampher $C^{20}H^{20}O^4$.

Terpenthinölhydrat. Pyrocamphorium, TRAUTWEIN, *Terpenthinsalz*, BUCHNER, *Terpenthinölcamphorid*, TROMMSDORFF, *Terpin*, BERZELIUS, LIST, *Trihydrate d'essence de térébenthine*, DEVILLE. Von GEOFFROY 1727 zuerst im Terpenthinöl beobachtet, aber nicht als eigenthümlich erkannt, von BUCHNER untersucht und für ein aus Bernsteinsäure und flüchtiger Basis bestehendes Salz erklärt, von DUMAS u. PELIGOT und WIGGERS als Hydrat des Terpenthinöls erkannt.

Bildung. 1. Bildet sich nach längerer Zeit in Mischungen von Terpenthinöl mit Wasser. HERTZ, DEVILLE. Auch in folgenden Fällen beruht die Bildung von Terpenthincampher wohl auf einem Wassergehalt der Materialien, oder das angewandte Terpenthinöl hielt fertig gebildeten Terpenthincampher, dessen Ausscheidung dann später stattfand (KR.). Bei längerem ruhigen Stehen von Terpenthinöl für sich, DUMAS, BRANDES, auch in verschlossenen Gefäfsen, HÄFNER, GEIGER; bei anhaltendem Erwärmen von Terpenthinöl auf 50°, CLUZEL, BLANCHET u. SELL, beim Destilliren von Terpenthinöl, BUCHNER, das der Luft ausgesetzt war, BOISSENOT u. PERSOT. — Geht neben Essigsäure beim Destilliren von altem, der Luft lange ausgesetzt gewesenem Terpenthinöl über, und wird aus dem wässrigen Destillat nicht durch Verdunsten, aber bei längerem Erkälten auf —7° krystallisch abgeschieden. BOISSENOT u. PERSOT. — Beim Hinstellen von Terpenthinöl mit Aether, TROMMSDORFF. — 2. Beim Einwirken von weingeistiger Salpetersäure auf Terpenthinöl, Citronenöl, Bergamottöl, Copaivaöl, WIGGERS, DEVILLE, BERTHELOT; auf Terpinol und Isoterebenthen, BERTHELOT. Der Weingeist dient lediglich als Lösungsmittel und kann durch alle das Oel und die Säure zugleich lösende Substanzen, wie Holzgeist, Aceton, Aether, Essigvinester, Buttersäure, oder durch nur das Oel lösende Stoffe, wie Benzin, Fuselöl ersetzt werden; er kann ganz fehlen, wo aber die Bildung langsamer erfolgt. Dagegen ist die Salpetersäure zur Bildung des Terpenthincamphers wesent-

lich, obgleich sie nicht zersetzt wird, längere Zeit ihre Sättigungscapacität für Basen und die Fähigkeit zur Bildung neuer Mengen von Terpenthincampher mit frischem Terpenthinöl bewahrt und erst dann verliert, wenn sie secundäre Zersetzungsproducte erzeugt hat; sie kann nur durch Salpetervinester ersetzt werden. — Zur Bildung des Terpenthincamphers ist vielfache Berührung der Säure mit dem Oel nöthig. Berthelot. — 3. In geringerer Menge und langsamer als bei Anwendung von Salpetersäure beim Einwirken von Vitriolöl, Salzsäure oder Essigsäure auf weingeistiges Terpenthinöl, Wiggers, nicht von Essigsäure, Deville. Eisessig löst Terpenthinöl nicht und bildet selbst nach jahrelangem Stehen keinen Terpenthincampher, der nach Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure schon nach wenigen Tagen krystallisirt. Auch Weingeist erzeugt aus Terpenthinöl keinen Terpenthincampher. Deville. — Ein Gemisch von Terpenthinöl mit Salzsäure, Löffelkrautspiritus und Feldkümmelspiritus schied Terpenthincampher aus. Rammelsberg (*Pogg.* 63, 570). — Bei längerem Stehen der Flüssigkeit mit Wasser, welche nach mäfsigem Durchleiten von Salzsäuregas durch Terpenthinöl und Abscheidung der entstandenen krystallischen Verbindung übrig bleibt, scheidet sich Terpenthincampher aus. Hertz.

Darstellung. 1. Man lässt 8 Th. Terpenthinöl mit 2 Th. Salpetersäure von 1,25 bis 1,3 spec. Gew. und 1 Th. Weingeist von 80 Proc. 2—3 Tage lang unter öfterem Umschütteln, dann aber längere Zeit ohne zu schütteln bei 20 bis 25° stehen, wo sich zwei Schichten bilden, deren untere Salpetersäure und Weingeist, deren obere ein mit der Zeit dunkler, zuletzt undurchsichtig braun werdendes, nach Hyacinthen riechendes Terpenthinöl hält. Schon nach wenigen Tagen sieht man an der Berührungsfläche der beiden Schichten Krystalle erscheinen, die sich besonders in den ersten 14 Tagen schnell vermehren, sich dann zu Krystallkrusten vereinigen, schliefslich zu Boden sinken und um so gröfser werden, je ruhiger das Gemisch stand. Man sammelt die gelbbraunen (mit einer braunen Materie verunreinigten, List) Krystallkrusten, lässt sie einige Tage auf Fliefspapier liegen, presst aus, löst in heifsem Wasser, kocht die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und lässt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle an der Luft trocknen. Wiggers. — Beim Lösen der Krystalle in heifsem Wasser und Kochen der Lösung verflüchtigt sich leicht ein Theil des Terpenthincamphers, oder die anhängende Säure wirkt zersetzend auf denselben ein, daher man besser die Krystallkrusten zwischen Papier presst, pulvert und in warmem Weingeist löst, wo sich beim Erkalten Terpenthincampher ausscheidet, während Oel und Säure in der Mutterlauge bleiben. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein und durch freiwilliges Verdunsten der kalt gesättigten weingeistigen Lösung in ausgebildeten Krystallen zu erhalten. List.

2. Man lässt ein Gemisch von 4 Maafs Terpenthinöl, 3 Maafs Weingeist von 85 Proc. und 1 Maafs Salpetersäure mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen, Deville, in flachen Gefäfsen. Berthelot. — In tiefen Gefäfsen währt die Bildung mehrere Jahre hindurch, während bei Anwendung flacher Gefäfse schon nach 48 Stunden bis einer Woche Krystalle erscheinen, deren Bildung nach mehreren Wochen beendet ist. Berthelot.

3. Man leitet in Terpenthinöl Salzsäuregas, bis die feste salzsaure Verbindung sich auszuscheiden beginnt, fährt mit Durchleiten

noch einige Zeit fort, erkältet, lässt eine Nacht hindurch stehen, fügt dann zu der filtrirten Flüssigkeit so viel Wasser, dass es den Boden des Gefäfses etwa 1 Zoll hoch bedeckt und stellt die Mischung nach dem Umschütteln einige Zeit bei Seite. Man sammelt und reinigt die nach einiger Zeit an den Seitenwänden des Gefäfses sich abscheidenden oder auf dem Oel schwimmenden Krystalle. HERTZ.

4. Man lässt kleine Mengen, etwa 10 Grm. Terpenthinöl mit Salpetersäure und Aceton oder Buttersäure einige Zeit stehen. BERTHELOT. Das Oel verwandelt sich zuweilen vollständig in Terpenthincampher. BERTHELOT.

Die Ausbeute an Terpenthincampher wechselt nach Beschaffenheit des Terpenthinöls. Dasjenige Oel, welches viel künstlichen Campher mit Salzsäure liefert, gibt auch viel Terpenthincampher. WIGGERS. Nach der Methode von WIGGERS liefert Terpenthinöl 8,3 Proc., WIGGERS, Templinöl (FLÜCKIGER) 15 Proc., FLÜCKIGER; nach der Methode von DEVILLE Terpenthinöl in 4 bis 6 Wochen 6,25 Proc., nach längerem Stehen 25 Proc., DEVILLE, französisches Terpenthinöl in 3 Monaten 27 Proc., in 2 Jahren 40 Proc.; amerikanisches Terpenthinöl in 2 Monaten bis zu 45,4 Proc. BERTHELOT.

VOGET hielt zur Bildung des Terpenthincamphers die Gegenwart von Bernsteinöl nöthig, setzte zu einer Mischung von 1 Th. Terpenthinöl, 1/8 Th. Bernsteinöl, 1/2 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. nach 4 Wochen 1/4 Th. Weingeist und erhielt in 18 Wochen 12,5 Proc. Terpenthincampher; bei Anwendung gleicher Theile Terpenthinöl, Bernsteinöl, Salpetersäure und 1/4 Th. Weingeist 5,8 Proc., gleicher Theile Terpenthinöl, Salpetersäure und 1/4 Th. Weingeist 0,42 Proc. Terpenthincampher.

Durch Abgabe von Wasser wird der krystallisirte Terpenthincampher in *wasserfreien Terpenthincampher — Bihydrate d'essence de térébenthine*, DEVILLE, *Tetrahydrate d'essence de térébenthine*, BERTHELOT, — verwandelt.

Eigenschaften. Milchweifse, undeutlich krystallische Masse, WIGGERS, die bei 150° (103° LIST) schmilzt, bei 150—155° unzersetzt verdampft, BLANCHET u. SELL, und in spiefsigen, der Benzoesäure ähnlichen Krystallen, BUCHNER, VOGET, GEIGER, in feinen seideglänzenden Nadeln, BRANDES, als wollige Masse, TROMMSDORFF, sublimirt. — Sublimirt nur im Luftstrome, nicht bei Luftabschluss, sondern zieht sich, im Röhrchen erhitzt, an den Gefäfswänden hinauf, LIST. Nur gröfsere Mengen schmelzen vor dem Sublimiren. BRANDES. Geschmolzener Terpenthincampher bleibt nach raschem Erkälten bei Abschluss von Feuchtigkeit mehrere Tage zähe, amorph, aber erstarrt krystallisch beim Berühren mit spitzen Körpern, beim Erwärmen auf 36°, beim Anhauchen oder Hinzubringen von Wasser, Weingeist oder Aether. LIST. Dampfdichte = 6,257, DEVILLE. Neutral. Geruchlos. Riecht in unreinem Zustande nach Terpenthin. BUCHNER, TROMMSDORFF. Der Dampf riecht nach Harz, HÄFNER, nach altem Terpenthinöl, BUCHNER. Geschmacklos. Wirkt in Wasser gelöst nicht auf polarisirtes Licht. DEVILLE, BERTHELOT.

Wasserfreier Terpenthincampher.			BLANCHET u. SELL.	WIGGERS.	DEVILLE.
20 C	120	69,7	70,91	69,59	69,4
20 H	20	11,6	12,05	11,68	11,8
4 O	32	18,7	17,04	18,73	18,8
$C^{20}H^{20}O^4$	172	100,0	100,00	100,00	100,0

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	20	0,1386
O-Gas	2	2,2186
Terpenthincampherdampf	2	10,6772
	1	5,3386

Zersetzungen. 1. *Verdampft* auf glühenden Kohlen ohne Entzündung. Blanchet u. Sell. Der Dampf lässt sich an der Lichtflamme entzünden, und fährt nach Geiger, nicht nach Buchner, mit stark rufsender Flamme, Trommsdorff, zu brennen fort. Dabei bleibt wenig leicht verbrennliche Kohle. Geiger. 2. Liefert beim Destilliren mit *wasserfreier Phosphorsäure* Tereben und Colophen, Deville. Die erst beim Erwärmen erfolgende Lösung in gleichviel zerflossenem Phosphorglas gibt beim Destilliren wässriges, wohl Essigsäure enthaltendes Destillat, auf dem hellgelbes gewürzhaftes Oel schwimmt, und lässt braunen, aufgeblähten Rückstand. Buchner.

3. *Vitriolöl* löst Terpenthincampher mit rother Farbe, Boissenot u. Persot, ohne Erwärmung, Trommsdorff, dabei entsteht unter Ausscheidung von Wasser Terpinol, welches mit dem Vitriolöl gelbrothe Masse bildet. List. Die Lösung riecht balsamisch, dem künstlichen Moschus ähnlich, entwickelt saure Dämpfe, Buchner, wird nach wenigen Stunden wasserhell und scheidet spiefsige Krystalle ab, Voget, und scheidet beim Vermischen mit Wasser Harz aus, Boissenot u. Persot. — Beim Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure*, oder mit wässrigem *2fach-schwefelsaurem Kali*, oder mit wässriger *schwefliger Säure* entsteht Terpinol. List. Ebenso, doch langsamer wirken wässrige Oxalsäure, Weinsäure, 2fach-weinsaures Natron oder Benzoesäure. List.

4. *Salzsäuregas* verwandelt Terpenthincampher unter Abscheidung von Wasser in eine feste Verbindung = zweifach-salzsaures Terpenthinöl, Deville; in eine flüssige Verbindung von Salzsäure mit Terpenthinöl, dem salzsauren Tereben isomer, Wiggers, welche aber nach List eine Lösung von künstlichem Campher in Terpinol ist. — Gepulverter Terpenthincampher verschluckt Salzsäuregas rasch, zerfliefst unter Erwärmung zur braunen Flüssigkeit, in der sich zuerst schwere Tropfen, später Krystalle abscheiden, so dass sie erstarrt und erwärmt werden mufs, um Salzsäuregas durchleiten zu können; nach dem Sättigen erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten krystallisch, bis auf wenig zurückbleibende Salzsäure. List. — Die mit Salzsäuregas in der Wärme gesättigte Lösung von Terpenthincampher theilt sich in zwei farblose Schichten, deren untere concentrirte Salzsäure, deren obere eine Verbindung des Terpenthinöls mit Salzsäure ist. Wiggers. — In einem Gemisch von Terpenthincampher und mäfsig starker *Salzsäure* bildet sich gleichfalls zweifach-salzsaures Terpenthinöl. List.

5. Gasförmiges oder wässriges *Hydriod* verwandeln Terpenthinöl in Terpinol. Wiggers. — Es entsteht zuerst ein jodhaltiges Oel, das aber beim Destilliren für sich oder mit Wasser sich völlig zersetzt. List.

6. Terpenthincampher löst sich in kalter *Salpetersäure* ohne Zersetzung; die Lösung kommt oft plötzlich ins Sieden, Trommsdorff; sie wird beim Erwärmen allmählich dunkler und entwickelt Salpetergas. List. Sie scheidet gelbes Harz und zuletzt kleine gelbliche Krystalle aus, Trommsdorff, sie riecht nach Fenchel, Anis und Steinöl,

bei stärkerem Erhitzen campherartig, BRANDES; sie nimmt einen ähnlichen Geruch an, wie er bei Entzündung eines Gemisches von Salpetersäure und Terpenthinöl wahrgenommen wird. BOISSENOT u. PERSOT.

7. Werden die Dämpfe des geschmolzenen Terpenthincamphers über *Natronkalk* geleitet, der bis 400° erhitzt ist, so entstehen Terebentilsäure (VI, 483), Sumpfgas und Wasserstoff. $C^{20}H^{20}O^4 = C^{16}H^{10}O^4 + 2C^2H^4 + 2H$. PERSONNE (*Compt. rend.* 43, 553; *Ann. Pharm.* 100, 253).

8. Wird Terpenthincampher mit *Iodammonium* auf 250° erhitzt, so scheidet sich das Gemenge in der Ruhe in 2 Schichten, von denen die untere wässriges Iodammonium mit wenigen Zersetzungsproducten, die obere braunes Oel ist, das nach Terpinol riecht und wahrscheinlich einen Kohlenwasserstoff und Terpinol hält. BERTHELOT.

9. Terpenthincampher verwandelt sich in Terpinol: bei längerem Erhitzen mit *Chlorzink* auf 100°, mit *Chlorcalcium, Fluorcalcium, Chlorstrontium* und *Chlorammonium* auf 160—180°; Chlorbarium und Kochsalz wirken bei dieser Temperatur nicht zersetzend. BERTHELOT.

Verbindungen. Mit Wasser. — a. *Krystallisirter Terpenthincampher.* — Wasserfreier Terpenthincampher ist hygroscopisch und verwandelt sich an feuchter Luft unter Aufschwellen in krystallisirten Terpenthincampher. LIST. Wasserhelle, durchsichtige, glänzende, rhombische Säulen, dem 2- und 1-gliedrigen System angehörend. Fig. 73 ohne y u. m; u : u = 102°23′; u : u nach hinten = 77°37′; t : u = 133°48′,5; t : i = 115°15′,5; i : o (den Octaederfl.) = 152°3′,5; o : u = 126°58′; o : o an den nicht abgestumpften Kanten = 135°43′. Es sind rhombische Säulen mit grader Abstumpfung der scharfen Kanten und Endigung durch eine 4flächige Zuspitzung, welche einem Rhombenoctaeder angehört, dessen schärfere Endkanten zuweilen durch ein auf die scharfen Seitenkanten der Säule aufgesetztes Flächenpaar abgestumpft sind. RAMMELSBERG (*Pogg.* 63, 570). Vgl. auch WIGGERS (*Ann. Pharm.* 57, 249); HERTZ (*Pogg.* 44, 190); LIST (*Ann. Pharm.* 67, 364). — Die Krystalle, welche aus einer Mischung von Terpenthinöl mit Essigsäure und wenig Salpetersäure, oder von Terpenthinöl mit Wasser erhalten werden, haben eine von der vorhergehenden abweichende Krystallform. DEVILLE. Also vielleicht dimorph, wofür BERNHARDI's Beschreibung spricht. Augitische Krystallisation. Fig. 85 mit i Flächen und h Flächen. $\alpha : \alpha$ = 75°25′; α : i = 127°42½′; α : u = 136°12¾′; α : u nach hinten = 122°57′; α : h = 151°44′; i : m = 104°2¼′; i : m hinten = 75°57¾′; m : u = 125°52¼′; u : u = 106°15½′; u : h = 151°13′. Blätterdurchgang nach i; spaltbar nach i. BERNHARDI (*N. Tr.* 16, 2, 46). Die Krystalle sind ½″ lang und 1‴ breit (1 bis 2‴ lang und ¼‴ breit, BUCHNER), zu 5 bis 6 büschelförmig vereinigt, GEIGER, BOISSENOT u. PERSOT; haben der Länge nach gestreifte Seitenflächen, BUCHNER; sind härter als Gyps, TROMMSDORFF. — Spec. Gew. 1,0994, TROMMSDORFF. — Wird im Vacuum neben Vitriolöl oder Chlorcalcium matt; undurchsichtig und verliert 2 At. Wasser, DEVILLE, 9,423 Proc. Aq. LIST (Rechnung $C^{20}H^{20}O^4 + 2$ Aq. = 9,47 Aq.), ebenso beim Erwärmen auf 100°. DEVILLE. Schmilzt beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser über 75°, HÄFNER, unter 100° LIST, bei 103 bis 105°, DEVILLE (bei 103° schmilzt erst der entwässerte Terpenthincampher, LIST), zum farblosen, dünnen Oel und erstarrt beim Erkalten zur

milchweifsen, undeutlich krystallischen Masse von wasserfreiem Terpenthincampher. WIGGERS. — Krystallisirter Terpenthincampher löst sich leicht in erwärmten *flüchtigen* und *fetten Oelen*, TROMMSDORFF, BUCHNER; aus einer warmen Lösung in *Terpenthinöl* scheidet er sich beim Erkalten nicht wieder aus, HÄFNER, BRANDES, dagegen aus der Lösung in *Mohnöl*, HÄFNER. — Löst sich nicht in Terpenthinöl und Mandelöl. VOGET.

	Krystalle.		DUMAS u. PELIGOT.	WIGGERS.	DEVILLE.	RAMMELSBERG.
20 C	120	63,16	63,8	63,31	63,2	64,05
22 H	22	11,58	11,4	11,55	11,7	10,61
6 O	48	25,26	24,8	25,14	25,1	25,34
$C^{20}H^{20}O^4 + 2Aq.$	190	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00

Der von RAMMELSBERG analysirte Terpenthincampher war nicht umkrystallisirt worden. — Ist nach BERZELIUS das Oxydhydrat eines Radicals $C^{20}H^{17}$.

b. *Wässriger Terpenthincampher.* — Krystallisirter Terpenthincampher löst sich in 200 Th. (250 Th., VOGET) kaltem und in 22 Th. (24 Th. TROMMSDORFF, 30—36 Th., VOGET) kochendem Wasser und scheidet sich aus der heifs gesättigten Lösung beim Erkalten krystallisch aus. BUCHNER, LIST. — Die käuflichen Terpenthinöle bilden Terpenthincampher von verschiedener Löslichkeit in Wasser. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 40, 40).

Terpenthincampher löst sich in heifsem wässrigen *Ammoniak*, BRANDES; er löst sich in verdünnten wässrigen *Alkalien*, aber schmilzt in concentrirten beim Erwärmen, ohne sich zu lösen. TROMMSDORFF.

Löst sich in 8—10 Th. *Aether*. VOGET.

Löst sich bei 10° in 7 Th. *Weingeist* von 85 Proc., in 10—12 Th. von 86 Proc. und in 5 bis 6 Th. kochendem. DEVILLE. Aus der Lösung des wasserfreien Terpenthincamphers in Weingeist krystallisirt gewässerter. DEVILLE. Die Lösung wird nach einigen Angaben beim Vermischen mit Wasser trübe, nach andern Angaben nicht.

Löst sich leicht in *Essigsäure*. BOISSENOT u. PERSOT. Die Lösung wird durch Wasser nicht getrübt, BRANDES, sie scheidet auf Wasserzusatz unveränderten Terpenthincampher aus. TROMMSDORFF.

B. Sogenannter flüssiger Terpenthincampher.



$$C^{20}H^{18}O^2 = C^{20}H^{16},2HO.$$

Monohydrate d'essence de térébenthine. DEVILLE. *Bihydrate d'essence de térébenthine.* BERTHELOT.

Als die behufs Darstellung des festen Terpenthincamphers nach VII, 244, 2 bereitete Mischung von Terpenthinöl mit weingeistiger Salpetersäure 3 Monate lang bei Luftabschluss aufbewahrt war, bildete sich auch nach dem Aussetzen an die Luft kein fester Terpenthincampher und Wasser schied aus dem Gemenge flüssigen Terpenthincampher als Oel, welches nach dem Destilliren $C^{20}H^{18}O^2$ war. BERTHELOT. Derselbe flüssige Terpenthincampher entsteht stets bei der Bereitung des festen Terpenthincamphers nach VII, 244, 2, daher die nach Abscheidung des festen Terpenthincamphers bleibende Mutterlauge zwischen 200—220° flüssige, das polarisirte Licht nach links drehende Producte übergehen lässt, welche bei der Analyse als eine Auflösung von festem Terpenthincampher in flüssigem erkannt werden. BERTHELOT.

Verhält sich gegen polarisirtes Licht wie Terpenthinöl. R. links = 42,4. BERTHELOT.

			Deville.	Berthelot.
20 C	120	77,9	76,4	78,2
18 H	18	11,7	11,6	12,1
2 O	16	10,4	12,0	9,7
$C^{20}H^{18}O^{2}$	154	100,0	100,0	100,0

Scheint bei Gegenwart von *Wasser* unter nicht genau ermittelten Umständen in festen Terpenthincampher übergehen zu können. Wird durch *Salzsäuregas* in 2fach-salzsaures Terpenthinöl verwandelt. Berthelot.

C. Terpinol.



$C^{20}H^{16},HO$ oder $C^{40}H^{32},2HO$.

Monohydrate d'essence de térébenthine. Berthelot, Gerhardt. — Von Wiggers zuerst dargestellt, von List untersucht und benannt.

Bildung. 1. Aus dem Terpenthincampher (VII, 243) a. beim Einwirken von Hydriod, Wiggers; — b. bei anhaltendem Kochen seiner wässrigen Lösung mit stärkeren Säuren, in geringerer Menge auch mit schwächeren Säuren, z. B. Weinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure, schwefliger Säure, mit saurem schwefelsauren Kali, saurem weinsauren Natron, List; — c. beim Erhitzen mit *Chlorzink* bei 100°, mit *Chlor-*, *Fluorcalcium*, *Chlorstrontium* und *Chlorammonium* bei 160—180°, mit *Iodammonium* bei 250°. Berthelot. — 2. Aus zweifach-salzsaurem Terpenthinöl durch Kochen mit Wasser und Weingeist, List, mit weingeistigem Kali. Berthelot.

Darstellung. 1. Man erhitzt Terpenthincampher mit concentrirter Hydriodsäure längere Zeit bis fast zum Sieden, destillirt darauf das schon bei 100° sich bildende, obenaufschwimmende Oel ab, wäscht und rectificirt es mit Wasser und entwässert es durch Schütteln mit Chlorcalcium. Wiggers. — 2. Man fügt zu der heifsen wässrigen Lösung des Terpenthincamphers etwas Salzsäure (oder auf 11,5 Grm. Terpenthincampher einen Tropfen Vitriolöl), destillirt das trübe Gemenge, rectificirt es bei einem Gehalt an unverändertem Terpenthincampher mit salzsäurehaltigem Wasser, entwässert das übergegangene Oel mit Chlorcalcium, decanthirt und sammelt das beim Rectificiren bei 168° Uebergehende. List.

Eigenschaften. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Wiggers. Spec. Gew. 0,852, Siedpunct 168°. List. — Riecht besonders bei starker Verdünnung angenehm nach Hyacinthen. List.

			Wiggers.	List.	Berthelot.
20 C	120	82,7	82,95	82,98	82,5
17 H	17	11,7	11,64	11,76	11,9
O	8	5,6	5,41	5,27	5,6
$C^{20}H^{17}O$	145	100,0	100,00	100,00	100,0

Ist nach Berzelius das Oxyd eines Radicals $C^{20}H^{17}$.

Zersetzungen. 1. Bildet beim Destilliren mit *saurem chromsauren Kali* und *Schwefelsäure* Essigsäure. — 2. Färbt sich mit *Salzsäuregas* amethystroth, zuletzt dunkler; bei fortwährendem Zuleiten scheiden sich Krystalle des zweifach-salzsauren Terpenthinöls in sol-

cher Menge aus, dass es fast ganz erstarrt. Gleiche Zersetzung erleidet Terpinol mit mäfsig concentrirter, wässriger Salzsäure. LIST.

3. *Mit Salzsäure.* — Terpenthinöl absorbirt unter Wärmeentwicklung 30 Proc. Salzsäuregas, THÉNARD, 163 Maafs bei 22° und 0,724 Meter Luftdruck. SAUSSURE.

A. Einfach-salzsaures Terpenthinöl. Künstlicher Campher. $C^{20}H^{16}$,HCl.

Salzsaures Terpenthinöl; fester künstlicher Chlorcampher; salzsaures Dadyl, BLANCHET u. SELL; *salzsaures Camphen,* SOUBEIRAN u. CAPITAINE und DEVILLE; *Hydrochlorate de camphène*, LAURENT; *Monochlorhydrate solide d'essence de térébenthine*, GERHARDT. — Von KINDT 1803 entdeckt, von TROMMSDORFF zuerst beschrieben, von CLUZEL, CHOMET u. BOULLAY, später von DUMAS u. A. untersucht.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Salzsäuregas auf Terpenthinöl, KINDT, TROMMSDORFF, oder auf eine Lösung von 1 Maafs Terpenthinöl in 2 Maafs Schwefelkohlenstoff. BERTHELOT. — Zugleich entsteht salzsaures Tereben. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — 2. Beim Einwirken von 5 Th. Salpetersäure auf 1 Th. des flüssigen Products, welches beim Sättigen einer Mischung von 1 Maafs Terpenthinöl und 2 Maafs Chloroform oder Aceton, Kreosot, Essigsäure, Buttersäure, Buttersäurevinester, Olein, Oelsäure, Fuselöl (oder beim Sättigen eines mit Vitriolöl veränderten Terpenthinöls mit Salzsäuregas) erhalten wird, tritt heftige, zuweilen bis zur Explosion steigende Wirkung ein, nach deren Beendigung sich künstlicher Campher im Retortenhalse sublimirt findet. BERTHELOT. — 3. Beim Erhitzen des Chlorterpenthinöls. DEVILLE.

Darstellung. 1. Man leitet das aus 1 Th. zerknistertem Kochsalz mit $^1/_2$ Th. Vitriolöl entwickelte Salzsäuregas durch 1 Th. Terpenthinöl, welches dadurch hellgelb, vorübergehend trübe wird, röthliche Tropfen ausscheidet und unter starker Erwärmung (ohne Erhitzung, KINDT), dunkler, zuletzt rothbraun wird, stellt 24 Stunden kalt hin und trennt die ausgeschiedenen Krystalle von der sauren Mutterlauge. TROMMSDORFF. — Das Oel muss dabei gut abgekühlt werden; es vermehrt sein Volumen um $^1/_{10}$. CLUZEL. — 2. Man leitet getrocknetes Salzsäuregas in rectificirtes, erkältetes Terpenthinöl bis zur Sättigung und sammelt die nach einigen Stunden sich ausscheidenden Krystallmassen. OPPERMANN. — Der flüssig bleibende Theil des Oels wird bei weiterem Einleiten von Salzsäuregas nicht in künstlichen Campher übergeführt, TROMMSDORFF, OPPERMANN, aber scheidet beim Erkälten auf —10° noch etwas davon aus. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Die durch Salzsäuregas gebildete Krystallmasse wird vom flüssig gebliebenen Theil selbst bei —5° gelöst, oder in ein dickflüssiges Oel verwandelt, daher man die Flüssigkeit schnell von der Krystallmasse abgiefsen und letztere in niedriger Temperatur abtropfen lassen muss. HERTZ. — Am meisten künstlicher Campher bildet sich bei Einwirkung des Salzsäuregases zwischen —30° bis +35°; innerhalb dieser Temperatur bilden sich stets dieselben Krystalle, aber in verschiedener Menge; unter —30°, bei +60° und +100° keine. BERTHELOT.

Reinigung. 1. Der künstliche Campher wird zuerst durch Abtropfen, dann durch Pressen von anhängender Mutterlauge befreit, TROMMSDORFF, oder der Luft ausgesetzt, THÉNARD, oder mit Wasser oder wässrigem Kali gewaschen, CLUZEL; mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. DUMAS. — 2. Er wird sublimirt: für

sich oder wiederholt mit 2 Th. kohlensaurem Kalk, TROMMSDORFF, 3mal mit Kalkhydrat, GEHLEN, oder mit gleichviel trockener Asche, oder Porcellanerde, oder Kohlenpulver, CLUZEL; mit Kreide und Chlorcalcium bei 30—40°, OPPERMANN. — Er zersetzt sich beim Sublimiren für sich oder mit Kreide oder Aetzkalk gemengt. DUMAS. — 3. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist, GEHLEN, Trocknen der gewaschenen Krystallmasse im Wasserbade und Sublimiren mit gebranntem Kalk gemengt bei 100°, BLANCHET u. SELL, durch Schmelzen der ausgepressten Krystallmasse im Oelbade. DUMAS. — 4. Durch Fällen seiner weingeistigen Lösung mit Wasser, Waschen des Niederschlags und Trocknen im Oelbade bis zum Schmelzen oder im Vacuum. DUMAS. — 5. Durch Kochen seiner Lösung mit Silberoxyd, bis zur Entfernung der anhängenden Salzsäure, Erkälten der concentrirten und filtrirten Lösung und Trocknen der sich ausscheidenden Krystalle im Vacuum. DUMAS.

Der künstliche Campher ist ein Gemisch isomerer, nur in ihrem optischen Verhalten verschiedener Körper, welche den verschiedenen isomeren Verbindungen des zu seiner Darstellung angewendeten Terpenthinöls entsprechen, von denen jede einzelne nur einen, aber hinsichtlich seines optischen Verhaltens besonderen künstlichen Campher bildet. BERTHELOT.

Die Ausbeute an künstlichem Campher ist verschieden nach Abstammung des dazu verwandten Terpenthinöls. — Oel von Pinus sylvestr. liefert langsam und wenig künstlichen Campher, HAGEN; das der Zweige von Pinus Abies mit Kalium behandelt selbst bei 0° keinen, WÖHLER; mit Oxalsäure 130 Stunden auf 100° erhitztes Terpenthinöl liefert noch künstlichen Campher, aber die letzten zwischen 240 bis 280° übergehenden Destillationsproducte eines französischen Terpenthinöls nicht. BERTHELOT. — TROMMSDORFF erhielt 26,5; CLUZEL 47; OPPERMANN mehr als 50; BERTHELOT bei 0° 51, bei 35° 67; DUMAS 100; THÉNARD 110 Proc. künstlichen Campher.

Eigenschaften. Weifse, halbdurchsichtige Flocken, TROMMSDORFF, ohne Krystallform, BLANCHET u. SELL, durch Sublimation erhalten: büschelförmig vereinigte Nadeln, CLUZEL, breite federartig glänzende Blätter, wie Wachs knetbar, OPPERMANN. — Schmilzt bei 115°, siedet bei 165°, jedoch nicht unzersetzt. BLANCHET u. SELL. — Rotationsvermögen links oder rechts und verschieden stark, abhängig von dem des angewandten Terpenthinöls. BERTHELOT. — Auf ein spec. Gew. von 1 berechnet = 34,07 R. links, SOUBEIRAN u. CAPITAINE. Aus einem zwischen 80 bis 100° im Vacuum überdestillirten französischen Terpenthinöl dargestellt = 23°,9 R. links; aus dem über 100° übergegangenen Destillate desselben Oels = 23°,9 R. links, aus dem letzten Destillate desselben Oels 22°,3 R. links. Der aus dem flüchtigsten Theile eines englischen Terpenthinöls dargestellte künstliche Campher = 9°,9 R. rechts, aus dem weniger flüchtigen = 4°,2 R. rechts; aus americanischem Terpenthinöl dargestellt 9° R. rechts, BERTHELOT. — Riecht wie gemeiner Campher, zuweilen zugleich terpenthinähnlich, gewöhnlich schwächer als Campher; schmeckt gewürzhaft, nicht so durchdringend und bitter wie Campher. — Röthet Lackmus nicht.

			DUMAS.	BLANCHET u. SELL.
20 C	120	69,6	70,35	70,2
17 H	17	9,9	9,95	10,0
Cl	35,5	20,5	19,85	19,5
$C^{20}H^{16},HCl$	172,5	100,0	100,15	99,7

Der Kohlenwasserstoff, welcher mit Salzsäure verbunden den künstlichen Campher bildet, ist ein besonderer, im Terpenthinöl fertig gebildeter Bestandtheil, THÉNARD, den BLANCHET u. SELL Dadyl benennen, und anders zusammengesetzt als gemeines Terpenthinöl, OPPERMANN, wasserstoffreicher, GEHLEN. — Unter dem Einflusse von Salzsäure auf Terpenthinöl entsteht Camphen, das sich dann mit Salzsäure zu künstlichem Campher vereinigt, SOUBEIRAN u. CAPITAINE. Terpenthinöl verbindet sich ohne vorherige Veränderung mit Salzsäure. DEVILLE. — Der künstliche Campher ist $C^{20}H^{15}Cl,H^2$, die Wasserstoffverbindung von gechlortem Terpenthinöl. GM.

Zersetzungen. 1. Sublimirt beim *Erhitzen* zum Theil unverändert, wird zum Theil unter Entwicklung von Salzsäuregas zersetzt, GEHLEN, THÉNARD, DUMAS. — Lässt sich an einer Lichtflamme entzünden, SAUSSURE, *verbrennt* selbst auf Wasser schwimmend mit grün gesäumter Flamme unter Salzsäureentwicklung. TROMMSDORFF. — Beim *Destilliren* oder *Durchleiten* seines Dampfes durch glühende Röhren entwickelt sich viel Salzsäuregas. GEHLEN. THÉNARD. — 2. Zersetzt sich bei 170° mit Wasser oder absolutem Weingeist nur wenig, vollständig mit viel wässrigem Weingeist bei 135°, oder bei wiederholtem Erhitzen auf 150—160° mit 60procentigem Weingeist; bildet Salzsäure, wenig mit grünlicher Flamme verbrennendes Gas und durch Wasser fällbares Oel. BUTTLEROW. (*Chem. Centr.* 1856, 406.) — 3. Wird von *Vitriolöl* beim Erwärmen unter Entwicklung schwefliger Säure gelöst. BLANCHET u. SELL. — 4. Verwandelt sich mit *Chlorgas* bei langsamer Einwirkung unter schwacher Salzsäureentwicklung in eine durch Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich leicht, oft unter Explosion, in Salzsäure und krystallisches Chlorterpenthinöl zersetzt. DEVILLE. — 5. *Gewöhnliche Salpetersäure* löst und zersetzt künstlichen Campher nicht, CLUZEL; *concentrirte Salpetersäure* löst ihn auf und die rothbraune Lösung entwickelt Salpetergas, OPPERMANN, BLANCHET u. SELL, aufserdem Chlor. THÉNARD. Sie wird durch Wasser getrübt. CLUZEL. — 6. Wird beim Erhitzen mit weingeistigem *Kalium* auf 150—160° etwas unter Bildung von Chlorkalium zerlegt. BUTTLEROW. — Kali entzieht seiner weingeistigen Lösung wenig Salzsäure. THÉNARD, OPPERMANN. — Beim Durchleiten seines Dampfes mit *Ammoniakgas* durch glühende Röhren bildet sich flüchtiges Oel und Kohle. BLANCHET u. SELL. — 7. Bei 5—6maligem Destilliren von künstlichem Campher mit *Kalk* oder beim Ueberleiten seines Dampfes über glühenden Kalk entstehen Chlorcalcium, Wasser und flüchtiges Camphilen. OPPERMANN. DUMAS. — Mit Kreide oder weifsem Bolus sublimirt, liefert er nach Terpenthinöl riechendes Oel, braunes saures Wasser und Salzsäuregas, beim Sublimiren mit Kalkhydrat wasserhelles, beim Erkalten krystallisirendes Oel und saure wasserhelle Flüssigkeit. GEHLEN.

8. Weingeistiges *Schwefelcyankalium* verwandelt die weingeistige Lösung des künstlichen Camphers bei wiederholtem Erhitzen auf 150 bis 160° in eine Flüssigkeit, welche bei Zusatz von Wasser braunes, unangenehm nach Knoblauch riechendes, Schwefel und Stickstoff enthaltendes Oel ausscheidet. Ebenso scheint *Schwefelcyansilber* zu wirken. BUTTLEROW. — 9. Wird durch *Chlorzink* bei 100° unter Entwicklung salzsäurehaltigen Gases zerlegt. BERTHELOT. — 10. Wird in wässriger Lösung durch *salpetersaures Silberoxyd* nicht verändert. OPPERMANN.

11. Gibt bei 30—40stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit 8—10 Th. *trockener Seife* oder 2 Th. *benzoesaurem Natron* auf 240 bis 250° Camphen. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 47, 26; Ausz. *Ann. Pharm.* 110, 367; *Instit.* 1858, 52; *Cimento* 7, 161.)

Verbindungen. Künstlicher Campher ertheilt dem *Wasser* seinen Geschmack. CLUZEL. — Er löst sich in 3 Th. *Weingeist* von 0,806 spec. Gew. bei 14°, SAUSSURE; die Lösung wird durch Wasser milchig getrübt. TROMMSDORFF. — Löst sich leicht in *Terpenthinöl* und *Mandelöl.* TROMMSDORFF.

B. Zweifach-salzsaures Terpenthinöl. $C^{20}H^{16},2HCl$.

Citronencampher, DEVILLE. *Bichlorhydrate d'essence de térébenthine*, BERTHELOT. *Bichlorhydrate solide d'essence de térébenthine*, GERHARDT.

Bildung. 1. Beim Einwirken von rauchender Salpetersäure auf Terpenthinöl. BERTHELOT. — 2. Beim Einwirken von Salzsäuregas oder von rauchender Salzsäure auf krystallisirten oder geschmolzenen Terpenthincampher oder Terpinol. DEVILLE. LIST.

Darstellung. 1. Man giefst eine dünne Schicht Terpenthinöl auf rauchende Salzsäure, lässt anfangs unter öfterm Umschütteln stehen und sammelt die nach etwa 1 Monat ausgeschiedenen kleinen Krystalle; die Lösung abermals der Luft ausgesetzt, scheidet noch mehr Krystalle ab und enthält häufig noch künstlichen Campher, der daraus mit Salpetersäure ausgeschieden werden kann. BERTHELOT. — 2. Man sättigt eine Lösung von Terpenthinöl in Weingeist, Aether oder Eisessig mit Salzsäuregas, vermischt sie mit Wasser, lässt sie in einer Schale an der Luft stehen, sammelt und trocknet die nach wenigen Stunden sich ausscheidenden Krystalle. Auch kann man die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von 1 Maafs Terpenthinöl in 6 Maafs Holzgeist oder 2 Maafs Aceton, Chloroform, Kreosot oder Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen. BERTHELOT.

Eigenschaften. Das 2fach-salzsaure Terpenthinöl besitzt alle Eigenschaften des isomeren Citronencamphers, DEVILLE, BERTHELOT, nur dass dieser in kleinen länglichen Tafeln krystallisirt und sich weniger in Weingeist löst als das in rhombischen Tafeln krystallisirende, sehr leicht in heifsem Weingeist lösliche zweifach-salzsaure Terpenthinöl. LIST.

			1. DEVILLE.	2. LIST.	3. BERTHELOT.
20 C	120	57,4	57,5	57,0	55,8
18 H	18	8,6	8,8	8,8	9,0
2 Cl	71	34,0	34,4	34,4	33,3
$C^{20}H^{16},2HCl$	209	100,0	100,7	100,2	98,1

1 und 2 aus Terpenthincampher, 3 aus Terpenthinöl mit Salzsäure dargestellt.

Zersetzungen. Beim *Erhitzen* des zweifach-salzsauren Terpenthinöls entweicht Salzsäure, DEVILLE. — Beim *Kochen* mit *Wasser* oder *Weingeist*, LIST, mit weingeistigem Kali, BERTHELOT, zerlegt es sich in Salzsäure und Terpinol. — Liefert mit *Kalium* behandelt nach Citronen riechendes Oel. DEVILLE.

4. *Mit Hydrobrom. — Hydrobrom-Terpenthinöl.* $C^{20}H^{16},HBr$.

Bromwasserstoffsaures Terpenthinöl. Fester Bromcampher. Bromhydrate de camphène, DEVILLE; Monobromhydrate solide d'essence de térébenthine, GERHARDT.

Bildung. Scheidet sich beim Einwirken von Hydrobrom auf Terpenthinöl krystallisch aus, während Hydrobrom-Tereben gelöst bleibt.

Darstellung. Man sättigt Terpenthinöl mit Hydrobrom, setzt es der Luft aus, damit die überschüssige Säure verdunste, und erkältet auf einige Grade unter 0°. Man sammelt die sich ausscheidenden Krystalle, deren Menge oft die des angewandten Terpenthinöls übertrifft, lässt die Mutterlauge bei niedriger Temperatur abtropfen, presst zwischen Fliefspapier, krystallisirt aus Weingeist um und presst nochmals stark. DEVILLE.

Eigenschaften. Gleicht dem künstlichen Campher durchaus in Ansehen, Krystallform und Geruch.

			DEVILLE. Mittel.
20 C	120	56,24	56,06
17 H	17	7,81	7,95
Br	80	35,95	35,95
$C^{20}H^{16},HBr$	217	100,00	99,96

Löst sich in *Weingeist*; die Lösung färbt sich an der Luft durch freiwerdendes Brom roth. DEVILLE.

5. *Mit Hydriod. — Hydriod-Terpenthinöl.* $C^{20}H^{16},HI$.

Iodwasserstoffsaures Terpenthinöl, LÖWIG; Iodhydrate de camphène, DEVILLE; Monoiodhydrate d'essence de térébenthine, GERHARDT.

Darstellung. Man leitet Hydriod in Terpenthinöl, entfernt aus der entstehenden dunkelrothen, rauchenden, schweren Flüssigkeit überschüssiges Hydriod mit Kreide, Iod mit Kalilauge, schwachem Weingeist oder Quecksilber, und beigemengtes Wasser mit Chlorcalcium. DEVILLE.

Eigenschaften. Farbloses Oel, welches selbst bei mehreren Graden unter 0° nicht erstarrt, von 1,5097 spec. Gew. bei 15° und Rotationsvermögen nach links. — Das Rotationsvermögen kann nicht genau bestimmt werden, weil die Verbindung sehr schnell undurchsichtig wird. DEVILLE.

				DEVILLE.
20 C	120	46,0	45,99	46,36
17 H	17	6,4	6,35	6,56
I	127	47,6	47,66	47,80
$C^{20}H^{16},HI$	264	100,0	100,00	100,00

Ist ein Gemisch von Hydriod-Terpenthinöl und Hydriod-Tereben, welche beide flüssig sind. DEVILLE.

Zersetzungen. Zersetzt sich an der *Luft* schnell; scheidet Iod aus, verschluckt Sauerstoff und wird schwarz. — Beim *Erhitzen* destillirt schwere Flüssigkeit neben Iod und Hydriod über. DEVILLE.

Mit *Blausäure* bildet Terpenthinöl ein schweres zu Boden sinkendes gelbes Oel, das nach Blausäure und Campher riecht, nicht durch Waschen mit Wasser, wohl aber mit Kalilauge von der Säure befreit werden kann, und dann seinen ursprünglichen Geruch wieder annimmt. ITTNER (*Beitr. z. G. d. Blausäure.* 1809).

In der Wärme löst Terpenthinöl *Phosphor;* die Lösung gesteht völlig zu einer wallrathähnlichen Masse, einer lockeren Verbindung von Phosphor und Terpenthinöl, die an der Luft leicht verharzt.

JONAS. — Die geringste Menge Phosphor lässt sich im Oel an dem nach Zusatz von Vitriolöl eintretenden Phosphoresciren erkennen. JONAS. (*Ann. Pharm.* 34, 239.) — Phosphor leuchtet im Terpenthinöldampf nicht und kann mit dem Oel gekocht werden, ohne sich zu entzünden. J. DAVY (*Phil. Mag. J.* 1833, Juli, 48; *Schw.* 68, 387).

Terpenthinöl löst bei 75° 5,87 Proc. *Schwefel*, von denen beim Erkalten 1,35 Proc. gelöst bleiben. PAYEN (*Compt. rend.* 34, 456). — Es löst leicht *Iodcyan*, VAN DYK (*Repert.* 21, 223), *Chlorarsen*, *Chlorphosphor* und *Chlorschwefel* unter Erhitzung zu farblosen Flüssigkeiten auf, bildet mit *Kupferoxyd*, *Kupferoxydhydrat* und *essigsaurem Kupferoxyd* bei gewöhnlicher Temperatur eine grüne Lösung, die sich beim Erhitzen in zähes braunes Oel und niederfallendes Oxydul zersetzt. A. VOGEL.

Unter heftiger Erwärmung absorbirt Terpenthinöl *schweflige Säure*, wird hellgelb, bleibt dünnflüssig und nimmt den Geruch der Säure an. GEHLEN. Es absorbirt 0,16 bis 0,2 Maafs *Kohlenoxydgas*, 1,7 bis 1,9 Maafs *Kohlensäuregas*, 2,5 bis 2,7 Maafs *Stickoxydulgas*, SAUSSURE, 2,1 bis 2,6 Maafs *Vinegas*, SAUSSURE, FARADAY (*N. Bibl. univ.* 59, 144), 5 Maafs *Cyangas*, GAY-LUSSAC, 3,25 Maafs *Phosphorwasserstoffgas*. GRAHAM.

Terpenthinöl löst selbst beim Erwärmen wenig *Bernsteinsäure*, aber 100 Th. Terpenthinöl lösen schon in der Kälte 0,4 Th. und bei 100° mehr als ihr gleiches Gewicht *Benzoesäure*, welche sich beim Erkalten der Lösung wieder krystallisch ausscheidet. LECANU u. SERBAT (*J. Pharm.* 9, 89). — *Korksäure* löst sich bei 5° in 19, bei 20° in 16, bei 44°,5 in 11,5, bei 120° in 2,1 und bei 170° in 1 Th. Terpenthinöl, letztere Lösung ist nach dem Erkalten zähe, klebrig und wachsartig. BRANDES (*Ann. Pharm.* 9, 300).

Terpenthinöl löst *Harze*, die meisten *flüchtigen Oele*; es löst $^1/_{20}$ *Talgsäure*, BRACONNOT, mit Weingeist gemischt beinahe nach jedem Verhältniss *Oelsäure* oder andere *fette Säuren*, ROUSSEAU (*J. chim. méd.* 22, 310); mischt sich mit *Schwefelkohlenstoff*, LAMPADIUS, und *Chloroform*. HURAUT u. LAROCQUE (*Compt. rend.* 26, 103).

Es löst sich in 7,4 Th. *Weingeist* von 0,84 spec. Gew. bei 22°, SAUSSURE (die Lösung röthet Lackmus, BOUILLON, LAGRANGE, VOGEL), in 12 Th. Weingeist von 33° B. (0,858 spec. Gew.) bei 10°, nach jedem Verhältniss in absolutem Weingeist, BLANCHET u. SELL, in 4 Maafs Weingeist von 0,83 spec. Gew., in 5 Maafs Weingeist. AUDUARD (*J. chim. méd.* 19, 717). — 5 Maafs Terpenthinöl mischen sich mit 1 Maafs Weingeist; die Mischung wird durch Wasser nicht getrübt und nur langsam wird ihr Weingeist entzogen, wenn das Gemisch auf Wasser gegossen wird. VAUQUELIN (*Berzel. Jahresber.* 1824. 3, 181). — Es löst sich leichter in *Aceton* als in wässrigem Weingeist; *Holzgeist* oder *Weingeist* mit so vielem Wasser verdünnt, dass sie Terpenthinöl nicht lösen, lösen es nach Zusatz von etwas *Fune*. MANSFIELD (*Quart. J. chem. Soc.* 1, 263). — Terpenthinöl löst sich in *Holzgeist* nach jedem Verhältnisse, Wasser scheidet aus der Lösung das Oel unter milchiger Trübung. GMELIN.

Mit dem Terpenthinöl isomere Oele.

A. *Umwandlungsproducte des Terpenthinöls.*

1. Camphen.

Berthelot (1858). *Compt. rend.* 47, 266; Ausz. *Ann. Pharm.* 110, 367. — *Inst.* 1858, 52; *Cimento* 7, 161; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1858, 441.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt einfachsalzsaures Terpenthinöl mit 8—10 Th. trockner Seife oder 2 Th. benzoesaurem Natron 30—40 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 240—250°, destillirt das Product, bis sich weiſse Dämpfe zeigen, rectificirt es, sammelt dabei das zwischen 160—180° Uebergehende und presst dieses nach dem Erstarren zwischen Flieſspapier.

Eigenschaften. Krystallische, campherartige Masse, die bei 46° schmilzt und bei etwa 160° siedet.

Verwandelt sich mit *Platinmohr* in Campher (oder diesem sehr ähnliche Substanz). — Gibt mit *Salzsäure* krystallische Verbindung (einfach-salzsaures Terpenthinöl?). Berthelot.

2. Isoterebenthen.

Berthelot (1853). *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 16; Ausz. *Compt. rend.* 26, 428; *Ann. Pharm.* 88, 347; *J. pr. Chem.* 59, 141.

Isotérébenthène.

Bildung. Entsteht neben Metaterebenthen bei längerem Erhitzen von Terpenthinöl unter verstärktem Druck.

Darstellung. Man erhitzt englisches Terpenthinöl (von Pinus australis) in zugeschmolzenem Glasrohr 2 Stunden hindurch auf 300°, destillirt das unter 250° übergehende Oel ab, rectificirt es und sammelt das zwischen 176 und 178° übergehende Destillat.

Eigenschaften. Farblose, dünne, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,8432 spec. Gew. bei 22°, 176 bis 178° Siedpunct und 10°,0 Rotationsvermögen links (verschieden nach Dauer und Intensität des Erhitzens und Natur des angewandten Terpenthinöls). Riecht nach alten Citronenschalen.

			Berthelot.
20 C	120	88,23	88,1
16 H	16	11,77	11,7
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,8

Das Rotationsvermögen des Isoterebenthens wird bei 30stündigem *Erhitzen* desselben auf 100° mit wässriger Kleesäure von 8°,8 links auf 7°,0 links vermindert. — Verschluckt in 33 Tagen 16,8 Proc. *Sauerstoff* und entwickelt 1 Proc. Kohlensäure.

Verbindungen. Mit Wasser. — Lässt man 4 Th. Isoterebenthen mit 3 Th. Weingeist und 1 Th. Salpetersäure gemischt in flacher Schale an freier Luft verdunsten, so bilden sich nach 8 Tagen Krystalle, in allen ihren Eigenschaften dem Terpenthincampher gleichend, während das Gemisch selbst den bei Bildung des Terpenthincamphers auftretenden Geruch annimmt.

Mit Salzsäure. — Verschluckt 34 Proc. Salzsäuregas bei 24° und bildet ein flüssiges Gemenge von salzsaurem Tereben und zweifachsalzsaurem Terpenthinöl. ($3(C^{20}H^{16}) + 4HCl = 2(C^{20}H^{16},HCl) + C^{20}H^{16},2HCl$.) Bildet, 4 Wochen mit rauchender Salzsäure in Berührung, Krystalle von zweifachsalzsaurem Terpenthinöl.

Verschluckt 14,3 Proc. *Fluorborongas* bei 23°, färbt sich dabei dunkel und wird zähe. Berthelot.

3. Metaterebenthen.

Berthelot (1853). *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 19.

Metatérébenthène.

Bildung. Bei längerem Erhitzen von englischem Terpenthinöl unter verstärktem Druck, wobei anfangs vorzüglich Isoterebenthen entsteht.

Darstellung. Wird die bei Darstellung des Isoterebenthens nach VII, 256 nach dem Abdestilliren der unter 250° übergehenden Producte zurückbleibende Flüssigkeit mehrere Stunden auf 360° erhitzt und das bis 360° Uebergehende davon abdestillirt, so ist der Rückstand Metaterebenthen, dessen Menge um so gröfser ist, je länger man das Terpenthinöl erhitzte.

Eigenschaften. Gelbes, zähes Oel, von 0,913 spec. Gew. bei 20°, das erst über 360° ohne Zersetzung verdampft. Rotationsvermögen = 3°,3 links. Riecht namentlich beim Erwärmen stark und unangenehm.

Verbindungen. Absorbirt in 33 Tagen 9,7 Proc. *Sauerstoff*, entwickelt 0,3 Proc. Kohlensäure und nimmt die Consistenz des Colophoniums an. — Verschluckt nur halb so viel *Salzsäure* wie Isoterebenthen, bei 24° 17,7 Proc. Salzsäuregas, was der Verbindung $3C^{20}H^{16},2HCl$ entspricht.

4. Tereben.

Blanchet u. Sell (1833). *Ann. Pharm.* 6, 259.

Deville. *Ann. Chim. Phys.* 75, 37; *J. pr. Chem.* 22, 82; *Ann. Pharm.* 37, 176; *J. Pharm.* 26, 655; Ausz. *Compt. rend.* 12, 394. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 85.

Soubeiran u. Capitaine. *J. Pharm.* 26, 1.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 42; ferner 39, 14 u. 21; ferner 40, 5.

Térébène.

Bildung. 1. Beim Destilliren von Terpenthinöl mit Vitriolöl oder wasserfreier Phosphorsäure; auch von krystallisirtem oder geschmolzenem Terpenthincampher mit wasserfreier Phosphorsäure neben Colophen. Deville. — 2. Beim Einwirken von Salzsäuregas, Hydrobrom, Hydriod, Chlor, Brom, Iod auf Terpenthinöl, aber sogleich mit den Säuren und Salzbildern sich vereinigend. Deville. — Nur ein Theil des Terpenthinöls wird in Tereben verwandelt, der sich aus den entstehenden Verbindungen nicht unverändert abscheiden lässt. Deville. — Beim Einwirken der Salzsäure bildet sich kein Tereben, denn die neben künstlichem Cam-

pher sich bildende Salzsäureverbindung besitzt ziemlich starkes Rotationsvermögen, welches dem reinen Tereben gänzlich fehlt. BERTHELOT. — Dieses Rotationsvermögen rührt von einem steten Gehalt an künstlichem Campher her. DEVILLE.

Darstellung. Man mischt im erkälteten Gefäfse Terpenthinöl langsam und tropfenweise mit $^1/_{20}$ Vitriolöl, schüttelt das rothe, zähe Gemisch um, lässt absitzen, giefst nach 24 Stunden von dem durch die Säure zugleich erzeugten schwarzen Bodensatz ab und destillirt bei einer 210° nicht übersteigenden Temperatur, wobei sich schweflige Säure entwickelt und das zugleich entstandene Colophen zurückbleibt. Um im Destillate enthaltenes unverändertes Terpenthinöl noch in Tereben zu verwandeln, destillirt man wiederholt mit neuen Mengen Vitriolöl, bis das Product alles Rotationsvermögen verloren hat, wäscht das Destillat mit wässrigem kohlensauren Natron, zuletzt mit Wasser und entwässert es durch Schütteln mit Chlorcalcium. DEVILLE.

Eigenschaften. Dem Terpenthinöl ähnliches, farbloses Oel ohne Rotationsvermögen und von ziemlich angenehmem Geruch nach Thymian. DEVILLE. Spec. Gewicht 0,864 bei 8°,Siedpunct 156, FRANKENHEIM (*Pogg.* 72, 422). Latente Wärme für die Gewichtseinheit 67,2. FRANKENHEIM. Brechungsvermögen 1,474 DEVILLE (*Pogg.* 51, 433), 1,479 BECQUEREL u. CAHOURS (*Pogg.* 51, 427). Dampfdichte = 4,812 (Rechnung 4,7144; vergl. VII, 231).

			DEVILLE. 1.	DEVILLE. 2.
20 C	120	88,24	88,49	88,1
16 H	16	11,76	11,49	11,9
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,98	100,0

1 aus Terpenthinöl mit Vitriolöl, 2 aus Terpenthincampher mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt.

Zersetzungen. Bleibt bei 2stündigem *Erhitzen* auf 300° unverändert. BERTHELOT. Zersetzt sich mit Chlor unter Salzsäureentwicklung in *Chlortereben*, mit *Brom* unter Entwicklung von *Hydrobrom* in Bromtereben. DEVILLE. — Färbt sich mit wenig *Iod* dunkelgrün, erhitzt sich, wird undurchsichtig, scheidet aber keine Kohle aus und entwickelt kein Hydriod. Wird Tereben mit überschüssigem Iod destillirt, so entweicht Hydriod, und jodhaltige, zähe Flüssigkeit destillirt über, welche durch Kali leicht entfärbt wird, wohl Iodtereben. DEVILLE. — Verwandelt sich beim Erwärmen mit *Vitriolöl* in Terpenthinschwefelsäure. GERHARDT. (*Compt. rend.* 17, 314.)

Verbindungen. Tereben bildet mit *Wasser* selbst nach $^1/_2$jährigem Stehen kein Hydrat. DEVILLE. — Es verschluckt *Fluorborongas* ohne sich zu verändern. BERTHELOT.

Mit Salzsäure. — a. *Halb-salzsaures Tereben*, *Sous-chlorhydrate de térébène*, GERHARDT; *Monochlorhydrate de térébène*, DEVILLE. — $2C^{20}H^{16}$,HCl. — Bildet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in Tereben. — Leichtflüssiges Oel von 0,902 spec. Gewicht bei 20°, ohne Rotationsvermögen, riecht stark nach Tereben und etwas nach salzsaurem Tereben. DEVILLE.

			Deville. Mittel.
40 C	240	78,16	78,28
33 H	33	10,53	10,68
Cl	35,5	11,31	11,04
$2C^{20}H^{16},HCl$	308,5	100,00	100,00

b. *Salzsaures Tereben.* — *Flüssiger künstlicher Chlorcampher, salzsaures Peucylen*, Soubeiran u. Capitaine; *salzsaures Peucyl*, Blanchet u. Sell; *Bichlorhydrate de Térébène*, Deville; *Monochlorhydrate liquide d'essence de térébenthine.* — $C^{20}H^{16},HCl$.

Darstellung. Aus der beim Behandeln von Terpenthinöl mit Salzsäuregas erhaltenen und nach Abscheidung des künstlichen Camphers übrigbleibenden Flüssigkeit. 1. Durch Destilliren für sich, Blanchet u. Sell, wo Salzsäure und dunkelgefärbtes Oel übergehen und Kohle bleibt. Trommsdorff. (*A. Tr.* 11, 2, 132.) — 2. Man erhitzt dieselbe kurze Zeit im Wasserbade, trennt den beim Erkalten sich ausscheidenden künstlichen Campher, neutralisirt mit Kreide und erkältet auf —10°, wo sich noch etwas, aber nicht aller künstlicher Campher ausscheidet. Man decanthirt die in der Kälte syrupartige, bei 15—18° sehr dünne Flüssigkeit, vermischt sie mit 2 Maafs Weingeist, entfärbt durch Kochen mit Thierkohle, fällt mit Wasser und entwässert das niederfallende Oel mit Chlorcalcium. Soubeiran u. Capitaine.

Eigenschaften. Farbloses Oel, von 1,017 spec. Gew., 19°,920, Soubeiran u. Capitaine, 28°,0, Berthelot, Rotationsvermögen links. Brechungsvermögen = 1,4848. Deville. (*Pogg.* 51, 433.)

			Soubeiran u. Capitaine.	
20 C	120	69,6	68,4	70,3
17 H	17	9,9	9,7	9,9
Cl	35,5	20,5	21,9	19,8
$C^{20}H^{16},HCl$	172,5	100,0	100,0	100,0

Isomer dem einfach-salzsauren Terpenthinöl.

Zersetzungen. 1. Verbrennt beim *Entzünden* mit grün gesäumter Flamme und Geruch nach Benzoesäure. Blanchet u. Sell. — 2. Entwickelt beim Einleiten von *Chlorgas* Salzsäuredämpfe und wird dickflüssig, wie mit Chlor behandeltes Terpenthinöl, ohne wie dieses Krystalle abzuscheiden. Blanchet u. Sell. — 3. Wird durch *Salzsäuregas* nicht in künstlichen Campher übergeführt. Cluzel. (*Ann. Chim.* 51, 270.) — 4. Beim Destilliren von salzsaurem Tereben mit *Kalkhydrat* entsteht Salzsäure und Terebilen. Soubeiran u. Capitaine (ein dünnes, gewürzhaft riechendes Oel, Gehlen. *A. Gehl.* 6, 458). Dabei entsteht kein Tereben, da das salzsaure Tereben selbst durch wiederholtes Destilliren und Erkälten von künstlichem Campher nicht völlig zu befreien ist, und da der zur Zersetzung dienende Kalk oder die dazu nöthige Temperatur zugleich auf das ausscheidende Tereben verändernd einwirken. Deville. — 5. *Weingeist* zersetzt salzsaures Tereben besonders in der Wärme, bildet saures Product und durch Wasser fällbares Oel. Blanchet u. Sell.

c. *Salzsaures Tereben mit zweifach-salzsaurem Terpenthinöl.* — $C^{20}H^{16},2HCl + 2\,(C^{20}H^{16},HCl)$. — Die Flüssigkeit, welche nach der Ausscheidung des zweifach-salzsauren Terpenthinöls aus einer Lösung des Terpenthinöls in Weingeist oder Eisessig zurückbleibt (VII, 253), und die, welche beim Ein-

wirken von Salzsäuregas auf Isoterebenthen (VII, 257) sich bildet, enthält 24,3 bis 25,7 Proc. Chlor, und kann daher als eine Verbindung von 2 At. salzsaurem Tereben mit 1 At. zweifach-salzsaurem Terpenthinöl angesehen werden; oder auch als eine Verbindung von zweifach-salzsaurem Terpenthinöl mit künstlichem Campher, da ersteres sich daraus beim Stehen an der Luft, vielleicht erst nach dem Verflüchtigen des letzteren, ausscheidet, aufserdem künstlicher Campher mit zweifach-salzsaurem Terpenthinöl sich verflüssigt. Aber die aus franz. Terpenthinöl und Eisessig erzeugte Flüssigkeit gibt mit Salpetersäure behandelt viel Terpenthincampher und ist daher nicht identisch mit einer Mischung von künstlichem Campher und zweifach-salzsaurem Terpenthinöl, welche unter diesen Umständen keinen künstlichen Campher erzeugt. Berthelot.

Salzsaures Tereben löst sich in Weingeist und Aether und wird durch Wasser gefällt. Cluzel.

Mit Hydrobrom. — a. *Halbhydrobrom-Tereben*, Sous-bromhydrate de térébène, Gerhardt; Monochlorhydrate de térébène, Deville. — $2C^{20}H^{16}$,HBr. — Bildet sich beim Einwirken von Hydrobrom auf Tereben. — Man schüttelt mit Hydrobrom gesättigtes Tereben zur Entfernung freier Säure mit Kreide, entfärbt mit Thierkohle und entwässert mit Chlorcalcium. — Farbloses Oel von 1,021 spec. Gew. bei 24°, ohne Rotationsvermögen, riecht wie Tereben, etwas campherartig, und färbt sich an der Luft nach einiger Zeit. Deville.

			Deville. Mittel.
40 C	240	68,74	68,63
33 H	33	9,25	9,53
Br	80	22,11	
$2C^{20}H^{16}$,HBr	353	100,00	

b. *Einfachhydrobrom-Tereben*, Monobromhydrate liquide d'essence de térébenthine, Gerhardt, Bibromhydrate de térébène, Deville. — $C^{20}H^{16}$,HBr. —

Bildung. (VII, 238). Die bei Darstellung des Hydrobrom-Terpenthinöls nach VII, 254 bleibende, an der Luft unveränderliche Mutterlauge ist eine Auflösung von Hydrobrom-Terpenthinöl in Hydrobrom-Tereben und enthält aufserdem durch zeitweiliges Freiwerden von Brom gebildetes Bromtereben. Von beiden Beimengungen kann das Hydrobrom-Tereben bislang nicht getrennt werden. — Oel von 1,279 spec. Gew. bei 21°, erstarrt bei —5° vollständig. Rotationsvermögen links, wahrscheinlich nur in Folge von darin gelöstem Hydrobrom-Terpenthinöl. Deville.

			Deville.
20 C	120	56,15	54,04
17 H	17	7,78	7,53
Br	80	36,07	38,43
$C^{20}H^{16}$,HBr	217	100,00	100,00

Mit Hydriod. — a. *Halbhydriod-Tereben. Sous-jodhydrate de térébène*, Gerhardt; *Monojodhydrate de térébène*, Deville.. — $2C^{20}H^{16}$,HI.— Bildet sich beim Einwirken von Hydriod auf Terpenthinöl. — Hydriod wird von Terpenthinöl unter Erwärmung aufgenommen; man entfernt aus dem nach der Sättigung dunkelroth gefärbten Oele freie Säure durch Schütteln mit Kreide, gelöstes Iod durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge, schwachem Weingeist oder Quecksilber und

beigemischtes Wasser durch Chlorcalcium. — Wasserhelle Flüssigkeit von 1,084 spec. Gew. bei 21°, ohne Rotationsvermögen. Riecht angenehm campherartig und färbt sich an der Luft rasch dunkelroth. DEVILLE.

			DEVILLE. Mittel.
40 C	240	60,59	60,87
33 H	33	8,14	8,14
I	127	31,27	30,49
$2C^{20}H^{16},HI$	400	100,00	100,00

b. *Einfachhydriod-Tereben. Monojodhydrate liquide d'essence de térébenthine*, GERHARDT; *Bijodhydrate de térébène*, DEVILLE — $C^{20}H^{16},HI$. — Bildet sich beim Einwirken von Hydriod auf Terpenthinöl neben Hydriod-Terpenthinöl, lässt sich aber von diesem nicht trennen, da beide flüssig sind. DEVILLE.

Anhang zu Tereben.

Terebenschwefelsäure.



$C^{20}H^{16}S^{2}O^{6}$?

Terpenthinschwefelsäure. — Bildet sich bei gelindem Erwärmen von Tereben mit schwach rauchendem Vitriolöl; beim Eintropfen von Terpenthinöl, Cubebenöl, Pfefferöl, Citronenöl und Copaivaöl in viel Vitriolöl, aber nicht so leicht wie aus Tereben. GERHARDT (*Compt. rend.* 17, 313; *Compt. chim.* 1845, 173).

Terpenthinschwefelsaurer Baryt. — Man sättigt mit Vitriolöl erwärmtes Tereben mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und lässt die Lösung verdunsten. GERHARDT.

			GERHARDT.
20 C	120	42,3	
15 H	15	5,3	
Ba	68,5	24,1	24,2
$2 SO^3$	80	28,3	
$C^{20}H^{15}BaS^{2}O^{6}$	283,5	100,0	

5. Camphilen.

OPPERMANN (1831). *Pogg.* 22, 199.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 52, 400; *Pogg.* 29, 125; *Ann. Pharm.* 9, 56.
BLANCHET u. SELL. *Ann. Pharm.* 6, 276; *Pogg.* 29, 133.
SOUBEIRAN u. CAPITAINE. *J. Pharm.* 26, 1; *Ann. Pharm.* 34, 311.
LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66, 209.
DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* 75, 74; *J. pharm.* 26, 688.

Camphène, DUMAS; *Dadyl*, BLANCHET u. SELL; *Térébène*, SOUBEIRAN u. CAPITAINE; *Camphilène*, DEVILLE. — Von OPPERMANN zuerst dargestellt. — Ist nach DUMAS und BLANCHET u. SELL die Basis des festen künstlichen Camphers, nach SOUBEIRAN u. CAPITAINE und DEVILLE in demselben mit Salzsäure verbunden, aber verändert enthalten.

Bildung und Darstellung. 1. Man destillirt künstlichen Campher mit 2—3 Th. Aetzkalk gemengt im Oelbade, vermischt das Destillat wieder mit Aetzkalk, wiederholt die Destillation in gleicher Weise 5—6mal (10mal, oder so lange Kalium dem Destillate noch Chlor

entzieht, OPPERMANN, BLANCHET u. SELL) und rectificirt das erhaltene, $^{3}/_{4}$ vom Gewicht des künstlichen Camphers betragende Oel zur Entfernung beigemengter Salzsäure über Antimonkalium, welches jedoch leicht Wasserstoff entwickelt, DUMAS, und Colophen bildet. DEVILLE. — 2. Man leitet den Dampf von künstlichem Campher durch ein im Oelbade auf 190 bis 195° erhitztes, mit Stücken von frisch gebranntem Kalk gefülltes Glasrohr, wiederholt dieselbe Operation mit dem Destillat, so lange es noch Salzsäure enthält, und trocknet es über Chlorcalcium. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

Eigenschaften. Wasserhelles oder schwach gelbliches Oel, BLANCHET u. SELL (etwas dickflüssig, OPPERMANN). — Spec. Gew. 0,87 bei 15° BLANCHET u. SELL, 0,86 SOUBEIRAN u. CAPITAINE; siedet bei 145° BLANCHET u. SELL, 156° DUMAS, 155° SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Erstarrt unter 12° zur durchsichtigen Masse, die durch die Wärme der Hand schon flüssig wird. OPPERMANN. — Dampfdichte = 4,83, DUMAS. Ohne Rotationsvermögen, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, DEVILLE (hat 7mal schwächeres Rotationsvermögen links als Terpenthinöl, BIOT, wahrscheinlich weil das untersuchte Camphilen noch unzersetzten künstlichen Campher enthielt, SOUBEIRAN u. CAPITAINE), riecht und schmeckt mild gewürzhaft. Gleicht dem Terpenthinöl in allen Eigenschaften, aber riecht anders, letzteres jedoch nicht in Folge von Zersetzung in der Hitze, da Terpenthinöldämpfe, durch ein auf 200° erhitztes Rohr geleitet, ihren Geruch beibehalten. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

			OPPERMANN.	DUMAS.	BLANCHET u. SELL. Mittel.
20 C	120	88,24	88,48	88,44	88,61
16 H	16	11,76	11,52	11,56	11,56
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,00	100,00	100,17

Zersetzungen. Wird durch *Chlor* ohne Entwicklung von Hydrochlor in salzsaures Chlorcamphilen verwandelt ($C^{20}H^{16} + 2Cl = C^{20}H^{15}Cl, HCl$), das beim Behandeln mit weingeistigem Kali Chlorkalium und Chlorcamphilen bildet. Wird letzteres abermals mit Chlorgas behandelt, so entsteht salzsaures Bichlorcamphilen, welches durch weingeistiges Kali wiederum nach Art des salzsauren Chlorcamphilens zerlegt werden kann, dabei Bichlorcamphilen abscheidet, in dem nach der angegebenen Weise noch mehr Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden können. LAURENT. — Mit *Brom* wird Camphilen fest und verwandelt sich wahrscheinlich in Bromcamphilen. DEVILLE. — Verhält sich gegen Iod wie Terpenthinöl. BLANCHET u. SELL. — Wird durch *Vitriolöl* und durch Erwärmen mit *Kalium* bei Luftzutritt unter Bildung braunen Harzes zersetzt. OPPERMANN.

Verbindungen. Wird durch *rauchende Salpetersäure* nicht gelöst oder verändert, OPPERMANN, durch *weingeistige Salpetersäure* in ein krystallisches Hydrat verwandelt, GERHARDT (*Traité* 3, 625). Verschluckt *Salzsäuregas* rasch, besonders beim Erwärmen, und bildet feste, OPPERMANN, und etwas flüssige Verbindung, beide ohne Rotationsvermögen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — *Rauchende Salzsäure* bildet in Berührung mit Camphilen viel feste und wenig flüssige Verbindung. — *Hydriod* gibt damit nur eine flüssige Verbindung. DEVILLE.

Camphilen löst sich in *Weingeist*, *Aether* und *Schwefelkohlenstoff*, nicht in *Essigsäure*. Oppermann.

Anhang zu Camphilen.

a. Colophen.



$C^{40}H^{32}$.

Deville. *Ann. Chim. Phys.* 75, 66; *J. pr. Chem.* 22, 158; *J. pharm.* 26, 681; *Ann. Pharm.* 37, 192; Auszug *Compt. rend.* 12, 395. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 85.

Colophène.

Bildung. 1. Beim Destilliren des Terpenthinöls mit Vitriolöl oder wasserfreier Phosphorsäure, auch des krystallisirten oder geschmolzenen Terpenthincamphers mit wasserfreier Phosphorsäure neben Tereben. — 2. Bei raschem Destilliren von Colophonium, neben Wasser, unter Abscheidung von Kohle.

Darstellung. 1. Man fängt das bei Darstellung des Terebens aus Terpenthinöl und Vitriolöl (nach VII, 258) nach dem Abdestilliren des Terebens bei gesteigerter Hitze übergehende zähe gelbe Oel für sich auf und rectificirt es wiederholt, zuletzt über Antimonkalium, wodurch es von einer dem Colophonium ähnlichen Beimengung und von Schwefel befreit wird. — 2. Man destillirt Colophonium bei lebhaftem Feuer und reinigt das gelbliche Destillat wie das nach 1 erhaltene. Dem so dargestellten Colophen bleibt ein kohlenstoffreicherer Körper beigemischt, der durch Einwirkung des Antimonkaliums entstanden und nicht durch Destilliren vom Colophen zu trennen ist.

Eigenschaften. Im durchfallenden Lichte farbloses, im auffallenden Lichte dunkelindigblau schillerndes Oel. Spec. Gew. 0,940 bei 9°, 0,9394 bei 25°. Siedpunct zwischen 310 und 315°. Dampfdichte = 11,13 (wahrscheinlich nur doppelt so hoch als die des Terpenthinöls, also = 9,526). Brechungsvermögen 1,517 Becquerel u. Cahours (*Pogg.* 51, 427), 1,5212 Deville (*Pogg.* 51, 433). Ohne Rotationsvermögen. Riecht wie Camphilen.

			Deville.	
			a.	b.
40 C	240	88,24	88,43	88,1
32 H	32	11,76	11,59	11,9
$C^{40}H^{32}$	272	100,00	100,02	100,0

a. aus Terpenthinöl mit Vitriolöl, b. aus Terpenthincampher mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten.

Verschluckt *Chlorgas* ohne Salzsäureentwicklung, erwärmt sich und verwandelt sich in ein dem Colophonium ähnliches Harz, das sich aus der Lösung in absolutem Weingeist in gelben Kugeln abscheidet. Erhitzt man, wenn kein Chlor mehr aufgenommen wird, im Chlorstrome zum Schmelzen, so wird viel Salzsäure frei und Deville's Chlorcolophen = $C^{40}Cl^{8}H^{24}$ gebildet, das aber noch durch Weingeist entfernbares Harz beigemengt hält und das beim Destilliren Salzsäuregas entwickelt, Colophen und salzsaures Colophen übergehen lässt, während Kohle bleibt.

Salzsaures Colophen. Chlorhydrate de Colophène, Deville. — Colophen verschluckt Hydrochlor unter Wärmeentwicklung und wird indigblau. Das salzsaure Colophen gibt beim Behandeln mit Kreide fast alle Salzsäure ab, und bildet beim Destilliren mit Baryt Deville's Colophilen = $C^{40}H^{32}$, das nicht den Dichroismus des Colophens zeigt und Brechungsvermögen für Licht = 1,5175 besitzt. Deville. Becquerel u. Cahours (*Pogg.* 51, 433 und 427).

b. Colophen aus Campher.

Claus. *J. pr. Chem.* 25, 266.

Darstellung. Man destillirt Campher mit gleichviel Iod, wo unter Entwicklung von Hydriod bei 180° Camphin übergeht, und Kohle, Iod, Camphokreosot und Colophen bleiben. Bei gesteigerter Hitze destilliren die beiden letzteren als blaugrünes Oel über, welches durch Schütteln mit Kalilauge seinen Kreosotgeruch verliert, aber selbst durch Destilliren über Kalk und zuletzt über Kalium nicht ganz rein erhalten werden kann.

Eigenschaften. Dickes gelbliches, violett schillerndes Oel von hohem Siedpunct, mildem Geschmack und veilchenartigem Geruch.

Vielleicht mit Colophen aus Terpenthinöl oder Colophonium identisch.

Brennt mit heller, stark rufsender Flamme.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser* oder schwachem *Weingeist*, aber in starkem Weingeist, in *Aether*, *Terpenthinöl*, *Steinöl* und *Camphin*. Werden 2 Tropfen in 2 Drchm. Weingeist gelöst, so erscheint die Lösung nach dem Schütteln mit Thierkohle im auffallenden Lichte schön dunkelblau.

6. Terebilen.

Blanchet u. Sell. *Ann. Pharm.* 6, 259.
Soubeiran u. Capitaine. *J. Pharm.* 26, 1; *Ann. Pharm.* 34, 311.
Deville. *Ann. Chim. Phys.* 75, 74; *J. Pharm.* 26, 689.

Peucyl, Blanchet u. Sell; *Térébilène*, Soubeiran u. Capitaine, Deville. — Ist nach Blanchet u. Sell einer der von Ihnen im Terpenthinöl angenommenen isomeren Kohlenwasserstoffe. Ist nach Soubeiran u. Capitaine ein Zersetzungsproduct des nach Ihnen unter dem Einfluss des Hydrochlors auf Terpenthinöl entstehenden Peucylens, nach Deville des Terebens (vergl. VII, 231, unten).

Bildung und Darstellung. Man destillirt salzsaures Tereben über Aetzkalk, Soubeiran u. Capitaine, und zuletzt über Kalium, Blanchet u. Sell, oder man erhitzt Hydriod-Tereben mit Kalihydrat und rectificirt das erhaltene Oel über Antimonkalium, um es von Iod zu befreien. Deville.

Eigenschaften. Farbloses, dünnflüssiges Oel, Blanchet u. Sell, von 0,86 spec. Gew., Blanchet u. Sell, Soubeiran u. Capitaine, 0,843 spec. Gew. bei 21°, Deville. Siedpunct 134°, Blanchet u. Sell. Dampfdichte = 4,767, Soubeiran u. Capitaine, Deville. (Rechnung 4,7144, vergl. VII, 231.) — Lichtbrechungsvermögen 1,479, Becquerel u. Cahours (*Pogg.* 51, 427), 1,4735, Deville (*Pogg.* 51, 433). Ohne Rotationsvermögen, riecht wie Tereben. Soubeiran u. Capitaine.

			Deville.
20 C	120	88,24	88,42
16 H	16	11,76	11,60
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,02

Bildet mit Salzsäure braune, flüssige Verbindung. Soubeiran u. Capitaine.

B. *Natürlich vorkommende Oele und solche, die ihnen verwandt sind.*

(Alphabetisch geordnet, bis auf einzelne Abweichungen.)

1. Apfelsinenöl.

Völkel (1840). *Ann. Pharm.* 39, 120; *Repert.* 80, 164.

Vorkommen und Gewinnung. In den Apfelsinenschalen, den Fruchtschalen von *Citrus aurantium sinensis.* — Man presst die frischen zerrissenen Schalen, oder destillirt sie mit Wasser.

Eigenschaften. Dem Citronenöl ähnlich, von angenehmem, eigenthümlichem Geruch.

			Völkel
20 C	120	88,24	88,38
16 H	16	11,76	11,74
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,12

2. Bergamottöl.

Vauquelin (1817). *J. Pharm.* 3, 241.
Ohme. *Ann. Pharm.* 31, 316.
Soubeiran u. Capitaine. *J. Pharm.* 26, 68; Ausz. *Ann. Pharm.* 34, 321. — *J. Pharm.* 26, 509; *Ann. Pharm.* 35, 313.

Bergamottessenz.

Vorkommen. In besonderen Zellen der Fruchtschalen von *Citrus Bergamia.*

Gewinnung. Man zerreifst das Zellgewebe der frischen Schalen in einem mit Stacheln besetzten Trichter oder mit Zacken bedeckten Brette und sammelt das hierbei aus den geöffneten Zellen ausfliefsende Oel.

Eigenschaften. Gelbliches, blassgrünlich bis dunkelgelbes, mit Wasser rectificirt wasserhelles, leicht bewegliches Oel. Ohme, Zeller (*Studien über äther. Oele*, Landau 1850). — Spec. Gew. 0,87—0,888, Lewis, Zeller, 0,856, Ohme, mit Wasser destillirt 0,869, Soubeiran u. Capitaine. (Mit Wasser destillirt erstes Destillat 0,850, letztes 0,877. Soubeiran u. Capitaine.) — Siedpunct 183°, Ohme, mit Wasser destillirt erstes Destillat 195°, Soubeiran u. Capitaine. — Erstarrt mehrere Grade unter 0°, Lewis. — Brechungsvermögen 1,468, Deville (*Compt. rend.* 11, 865). — Rotationsvermögen des mit Wasser rectificirten Oels 25° rechts (erstes Destillat 45° rechts, zweites 38° r., drittes 21° r., viertes 0°, gemischte Destillate 26° r.), Soubeiran u. Capitaine. Erstes Destillat 49°,396 rechts, letztes 6°,575 links. Biot (*Compt. rend.* 11, 371). — Dampfdichte = 4,61 bis 4,77, Soubeiran u. Capitaine. — Riecht angenehm, weniger nach dem Destilliren, schmeckt bitter. Ohme. — Das Oel ist neutral, Zeller, von beigemischter Essigsäure sauer, mit Wasser destillirt, neutral. Ohme. Der Dampf des sauer reagirenden Oels reagirt stark sauer. Ohme.

	Ohme.	Soubeiran u. Capitaine.			Wöhler.
		a.	b.	c.	d.
C	81,36	84,98	84,92	73,03	85,7
H	11,32	10,12	11,44	10,83	11,7
O	7,32	4,90	3,64	16,14	2,6
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

a. Erstes Destillat, b. dessen erstes Destillat, c. letztes Destillat; d. erstes Destillat des Bergamottöls mit Wasser.

Bergamottöl ist ein Hydrat des Citronenöls: $3C^{20}H^{16}+4HO$, OHME, ein Gemisch mehrerer Oele, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, WÖHLER (*Ann. Pharm.* 37, 137); es enthält ein oder zwei Oele, nach der Formel $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt, ein Hydrat derselben und ein sauerstoffhaltiges, durch Einwirkung der Luft gebildetes Oel. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. Es scheidet beim Aufbewahren Bergapten (VI, 698) aus.

Zersetzungen. 1. *Brennt* mit leuchtender Flamme. — 2. Löst *Iod* unter Aufbrausen, Entwicklung gelbrother bis violetter Dämpfe und wird zur weichen Masse. ZELLER. — 3. *Rauchende Salpetersäure* färbt es braungelb, ZELLER, kochende Salpetersäure lebhaft grün, BONASTRE, zuletzt unter Verwandlung in sprödes Harz. ZELLER. — 4. Wird durch *Vitriolöl* gelb ohne Verdickung, später, je nach Menge des Vitriolöls, dunkelroth bis schwarz gefärbt und entwickelt schweflige Säure. BRANDES (*Mag. Pharm.* 32, 79). — 5. Färbt sich mit *wasserfreier Phosphorsäure* unter Erhitzung und liefert, damit destillirt, farbloses, nach Terpenthinöl riechendes Oel von 4° rechts Rotationsvermögen (vorher 40° R. r.), das sich mit Salzsäure verbindet, aus 88,93 Proc. C und 11,52 H besteht und dem Citren isomer ist. — Die Phosphorsäure wird hierbei theilweis in Phosphorbergamottsäure (*acide phosphorbergamique*) umgewandelt. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — 6. Bergamottöl nimmt sich erhitzend *Salzsäuregas* auf, färbt sich dabei braun, wird an der Luft rauchend und liefert beim Destilliren mit Wasser salzsaures Bergamottöl. OHME. — 7. Verliert, über *Kalihydrat* destillirt, seinen angenehmen Geruch. OHME. — 8. Bräunt sich beim Vermischen mit wässrigem *sauren chromsauren Kali* und *Vitriolöl*. ZELLER. — 9. Färbt sich mit *Iodkalium* braun, das Salz citronengelb. HÜBSCHMANN (*N. Br. Arch.* 46, 250). — 10. Entzündet sich mit *chlorsaurem Kali* und einigen Tropfen Vitriolöl, brennt mit lodernder, stark rufsender Flamme und lässt Kohle. VOGEL jun. (*Ann. Pharm.* 74, 114). — 11. Gibt beim Destilliren mit 24 Th. Wasser und 8 Th. *Chlorkalk*, unter Kohlensäureentwicklung aufschäumend, Chloroform. — 12. Bildet beim Destilliren mit *unterbromigsaurem Kalk* Bromoform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485). — 13. Färbt sich mit gleichviel wässrigem concentrirten *halbessigsauren Bleioxyd* citronengelb und erzeugt hellen Niederschlag. SCHINDLER (*N. Br. Arch.* 41, 140). — 14. *Nitroprussidkupfer* färbt es dunkler und erzeugt darin grauen Niederschlag. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57).

Verbindungen. 1. *Mit Wasser.* — *Gewässertes Bergamottöl.* — $C^{20}H^{20}O^{4}$. Die beim Hinstellen von 4 Th. Bergamottöl mit 3 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew. und 1 Th. Salpetersäure nach 4—6 Wochen sich ausscheidenden Krystalle sind identisch mit dem bei gleicher Behandlung von Terpenthinöl entstehenden Terpenthincampher (VII, 243). DEVILLE (*N. Ann. Chim. Phys.* 27, 81; Ausz. *Ann. Pharm.* 71, 348).

Wässriges Bergamottöl. — Bergamottöl nimmt selbst bei anhaltendem Kochen mit Wasser nichts davon auf. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

2. *Mit Salzsäure.* — *Salzsaures Bergamottöl.*

Bildung. Geht beim Einleiten von Salzsäuregas in Bergamottöl und Destilliren des gesättigten Oeles mit Wasser als farbloses, neutrales, nach salzsaurem Tereben riechendes, optisch unwirksames Oel über. Spec. Gew. 0,896. Siedpunct 185°.

	Ohme.	Soubeiran u. Capitaine.
C	78,91	63,00
H	10,87	9,19
Cl	8,34	27,81
O	1,88	
	100,00	100,00

Ist nach Ohme $3C^{20}H^{16}+HCl+HO$, nach Soubeiran u. Capitaine dem salzsauren Citronenöl isomer.

Zersetzungen. *Brennt* beim Erhitzen mit grüngesäumter, rufsender Flamme. Verwandelt sich bei wiederholtem Destilliren über *Kalihydrat* oder *gebranntem Marmor* in ein nach Cajeputöl riechendes, noch chlorhaltiges Oel. Liefert, dampfförmig über *glühenden Kalk* geleitet, Naphtalin, Fune und Kohle. Bildet in weingeistiger Lösung mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd Chlorsilber. Ohme.

Bergamottöl löst sich in absolutem *Weingeist* nach jedem Verhältniss, in $1/2$ Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew., Zeller, in 2 Th. von 0,951 und in 28 Th. von 0,966 spec. Gew.; es nimmt 8 Proc. Weingeist von 0,966 spec. Gew. auf. Vauquelin.

3. Carven.

Völkel (1843). *Ann. Pharm.* 35, 308. — *Ann. Pharm.* 85, 246; Ausz. *J. pr. Chem.* 60, 120.
Schweizer. *J. pr. Chem.* 24, 267; *Ann. Pharm.* 40, 329; Ausz. *Repert.* 80, 172.

Vorkommen. Im Kümmelöl neben Carvol. Schweizer.

Darstellung. 1. Man trennt aus Kümmelöl, durch oft wiederholte gebrochene Destillation den zwischen 175 und 178° übergehenden Theil. Völkel. — Durch Destillation des Kümmelöls für sich oder mit Kalilauge lässt sich Carven nicht vom Carvol trennen. Schweizer. — 2. Man kocht Kümmelöl mit gepulvertem Kalihydrat, so lange es nach Kümmelöl riecht, destillirt mit Wasser, bis alles Oel übergegangen ist, und rectificirt es über Kalihydrat, so lange dieses sich noch färbt. Schweizer. — 3. Man kocht Kümmelöl mit geschmolzenem Phosphorglas im Kolben unter stetem Zurückgiefsen des Uebergehenden, so lange dieses noch Geruch nach Kümmelöl zeigt, und rectificirt das Destillat zur vollständigen Reinigung von unzersetztem Kümmelöl und gleichzeitig entstehendem Carvacrol so lange über Kalihydrat, bis dieses sich nicht mehr färbt. So liefert Kümmelöl über $1/3$ Carven. Schweizer. — 4. Man kocht Kümmelöl mit Iod unter stetem Zurückgiefsen des Destillats, so lange sich noch Hydriod entwickelt, rectificirt das übergegangene Oel und sammelt dabei das zuerst übergehende Destillat. Schweizer.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig. Schweizer. — Spec. Gew. 0,861 bei 15°. Völkel. — Siedpunct 173°. — Dampfdichte = 5,175. (Rechnung 4,7144, vergl. VII, 231.) — Riecht und schmeckt schwach, angenehm. Schweizer.

			Völkel.	Schweizer.	
20 C	120	88,23	88,08	86,52	87,03
16 H	16	11,77	11,81	11,77	11,74
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,89	98,29	98,77

Ist nach der Formel $C^{30}H^{24}$ zusammengesetzt. Völkel.

Zersetzungen. 1. Carven verharzt, wenn es in kleinen Mengen der *Luft* dargeboten wird. — 2. Brennt beim *Entzünden* mit hellleuchtender rufsender Flamme. — 3. Färbt sich mit *Chlor* unter Salzsäureentwicklung vorübergehend rothbraun und gesteht zu unreinem Chlorcarven. — 4. Verwandelt sich mit *Salpetersäure* unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure in ein rothgelbes, bitteres, leicht schmelzbares, in heifsem Wasser etwas lösliches, in heifsem Weingeist, in Aether, Kali und in Säuren leicht lösliches und in kaltem Weingeist unlösliches Harz. — 5. Wird durch *Vitriolöl* unter Entwicklung von Wärme und schwefliger Säure sogleich verharzt. SCHWEIZER.

Verbindungen. — *Mit Salzsäure. Salzsaures Carven*, $C^{20}H^{16},2HCl$. — Wasserfreies Carven verschluckt trocknes Salzsäuregas, anfangs unter Wärmeentwicklung, wird vorübergehend roth und scheidet nach zwei Tagen feste Krystallmassen ab. Man sättigt vollständig mit Salzsäuregas, presst die sich abscheidende Krystallmasse zwischen Papier, löst sie in warmem Weingeist und presst die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Krystalle wieder.

Schneeweifse, glänzende Schuppen, die bei 50°,5 schmelzen, bei 41°,25 wieder erstarren, schwach riechen und schmecken.

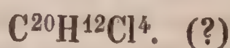
			SCHWEIZER.
20 C	120	57,4	57,72
18 H	18	8,6	8,50
2 Cl	71	34,0	33,78
$C^{20}H^{16},2HCl$	209	100,0	100,00

Zersetzt sich beim *Erhitzen* für sich; zerfällt mit *Wasser* erhitzt sehr schnell in Salzsäure und ein Oel, das wahrscheinlich Carven ist. Bildet mit *Kalk* erhitzt Carven, Chlorcalcium und Wasser. — Löst sich leicht in Wasser, ziemlich schwierig in kaltem, leicht in heifsem Weingeist. SCHWEIZER.

Carven löst sich schwierig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Es löst Chlorcalcium nicht. SCHWEIZER.

Anhang zu Carven.

Chlorcarven.



$C^{20}H^{12}Cl^4$. (?)

SCHWEIZER (1841). *J. pr. Chem.* 24, 270.

Darstellung. Man sättigt Carven vollständig mit trockenem Chlor, erwärmt dabei das sich vorübergehend rothbraun färbende und zu einer schmierigen gelben Masse umwandelnde Oel, wäscht die nach dem Erkalten sich daraus abscheidende zähe, gelbe, durchsichtige Masse mit Wasser, dann mit Pottaschelösung, digerirt sie mit Weingeist und trocknet sie über Vitriolöl und Kalihydrat.

Eigenschaften. Gelbliche, durchsichtige, halbflüssige, im Wasser untersinkende, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende, süfslich schmeckende Masse.

Zersetzungen und Verbindungen. Entwickelt beim *Erhitzen* viel Salzsäure, dickflüssiges flüchtiges Oel und lässt kohligen Rückstand. — *Verbrennt* beim Erhitzen im Glasrohr schwierig. Wird an der *Luft* schnell feucht, weifs und undurchsichtig.

4. Citronenöl.

Saussure (1820). *Ann. Chim. Phys.* 13, 262. — *Pogg.* 25, 370; *Ann. Pharm.* 3, 157.
Boissenot. *J. Pharm.* 15, 325; *Ann. Chim. Phys.* 41, 434; *N. Tr.* 20, 2, 214.
Dumas. *Pogg.* 26, 530; *Ann. Pharm.* 6, 255. — *Ann. Chim. Phys.* 52, 405; *Pogg.* 29, 129; *Ann. Pharm.* 9, 61.
Blanchet u. Sell. *Ann. Pharm.* 6, 280.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 66, 212.
Soubeiran u. Capitaine. *J. Pharm.* 26, 1; *N. Br. Arch.* 22, 171; Ausz. *Ann. Pharm.* 34, 317.
Deville. *Ann. Chim. Phys.* 70, 81. — *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 80. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 86; *Ann. Pharm.* 71, 349.
Gerhardt. *Compt. rend.* 17, 314; *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 113.
Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 223. — 38, 44. — 39, 5. — 40, 36; *Ann. Pharm.* 88, 346.
Zeller. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence de Citron; Oleum de cedro; Oleum citri.

Vorkommen und Gewinnung. In den Citronenschalen, den Fruchtschalen von *Citrus medica*. — Man zerreifst frische Citronenschalen, presst sie aus und filtrirt das ausfliefsende Oel, Saussure, oder destillirt das ausgepresste Oel, oder die frischen Citronenschalen mit Wasser. Berthelot.

Eigenschaften. Wasserhell oder gelblich, Saussure, blass-, grünlich- bis dunkelgelb, Zeller (mit Wasser rectificirt anfangs farblos, später gelblich, Blanchet u. Sell); dünnflüssig, Saussure. — Spec. Gewicht 0,8517 bei 22°, Saussure, 0,8514 bei 18°, Guibourt, 0,856 bei 25°, Chardin, 0,790 bei 100°, Aubergier (*J. Pharm.* 27, 278), 0,852 bei 14°,6, Brix (*Pogg.* 55, 381), 0,838 bei 0°, Frankenheim (*Pogg.* 72, 422), 0,84—0,86, Zeller. — Rectificirt 0,847 bei 22°, Saussure, 0,856 bei 18°, Chardin, 0,848, Soubeiran u. Capitaine; bei 55° im Vacuo destillirt 0,8514 bei 14°, gegen 80° im Vacuo destillirt 0,8506 bei 15°, Berthelot; mit Wasser destillirt, erstes Destillat 0,877, letztes 0,853. Soubeiran u. Capitaine. — Siedpunct 160 bis 175°, Soubeiran u. Capitaine, 146°, Aubergier, 176°,1, Brix. Mit Wasser destillirt, erstes Destillat 167°, letztes 173°, Blanchet u. Sell. Ausdehnung von 0 bis 100° = 0,09821, von 0 bis 135° = 0,138068, Frankenheim (*Pogg.* 72, 422). Dampfdichte = 4,73. Soubeiran u. Capitaine. (Rechnung = 4,71, vergl. VII, 231). — Specifische Wärme (Wasser = 1) = 0,45. Latente Wärme (Wasserdampf bei 100° = 432) = 63,85, Brix. — Brechungsvermögen (Wasser 1,333) = 1,475, Becquerel u. A. Cahours (*Compt. rend.* 11, 867; *Pogg.* 51, 427), 1,472, altes Citronenöl 1,4808, Deville (*Compt. rend.* 11, 865; *Pogg.* 51, 433). — Rotationsvermögen 80°,484 rechts, Biot (*Ann. Chim. Phys.* 69, 22), 79°,494 rechts, Soubeiran u. Capitaine, 72,5 rechts, Berthelot. — Mit Wasser rectificirt, erstes Destillat 15°,34 R. rechts, Soubeiran u. Capitaine; im Vacuum bei 55° destillirt 56°,4 R. rechts. Berthelot. — Riecht angenehm. Neutral. Zeller.

			Saussure.	Dumas.	Hermann.	Blanchet. u. Sell.	Berthelot.	
			a.	b.	c.	d.	e.	f.
20 C	120	88,23	86,899	88,45	88,5	86,72	88,1	85,3
16 H	16	11,77	12,326	11,46	11,5	11,57	11,4	11,4
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,225	99,91	100,0	98,29	99,5	96,7

a. enthält 0,775 Proc. N. Saussure. — e. im Vacuo bis 55°, f. bis 80° überdestillirt. Berthelot.

Citronenöl ist auf Grund seines Verhaltens gegen Salzsäure als ein Gemenge von Citronyl und Citryl zu betrachten, beide einander und dem Terpenthinöl isomer, BLANCHET u. SELL; es zerfällt erst unter dem Einflusse der Salzsäure in 2 isomere Verbindungen, Citren und Citrilen, die nicht vorher fertig gebildet waren. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Es ist der Hauptmasse nach dem Terpenthinöl isomer, aber hält stets wenig sauerstoffhaltiges Oel beigemengt. GERHARDT, BERTHELOT.

Zersetzungen. 1. Citronenöl verschluckt *Sauerstoffgas*, färbt sich allmählich braungelb, während sich dem überschüssigen Sauerstoffgas Kohlensäure, Stickgas und Wasserstoff beimengen. — Es verschluckt in der 1. Woche 0,8, in den beiden folgenden im Mittel täglich 1,07, nach 4 Wochen bei 23° täglich 1,7, innerhalb eines Jahres 141,7, in den folgenden 30 Monaten kaum 2 Maafs Sauerstoff und liefert 16,6 Maafs Kohlensäure, 0,66 Stickgas und 0,29 Wasserstoff. SAUSSURE. Es nimmt, mit beleuchtetem Sauerstoff in Berührung, SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 52, 187), bei sehr langem Stehen an der Luft, WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 261, 331, *J. pr. Chem.* 60, 254), durchdringenden Geruch an und erhält oxydirende Eigenschaften. Citronenöl wird für sich oder mit Wasser in Berührung an der Luft sauer, nicht aber das rectificirte Oel, ASCHHOFF (*N. Br. Arch.* 40, 273); es bildet Essigsäure, Citronencampher, verändert den Geruch und gibt beim Destilliren saures Wasser und Oel, während Harz bleibt. BOISSENOT. — 2. Bleibt beim *Erhitzen* während mehrerer Stunden auf 300° unverändert, fängt bei 360° Wasserstoff und Kohlenoxyd zu entwickeln an. — Sein Rotationsvermögen vermindert sich erst beim Erhitzen auf 360°; 34 Stunden auf 200—240° erhitzt = 72°7 R. rechts, 1 Stunde auf 300° = 73°0 R. rechts, 1 Stunde auf 360° = 69°3 R. rechts, 3 Stunden auf 360° = 65°,6 R. rechts. — Das beim Erhitzen auf 300° unverändert bleibende Rotationsvermögen des Citronenöls unterscheidet dieses vom Terpenthinöl, daher sich Terpenthinöl im Citronenöl durch die Veränderung des Rotationsvermögens beim Erhitzen auf 300° verräth. BERTHELOT. — Liefert, dampfförmig durch ein erhitztes Porzellanrohr geleitet, ein nicht entzündliches Gas, Theer und Kohle. SAUSSURE. — 3. In trocknem *Chlorgas* verkohlt mit Citronenöl getränkte Baumwolle oberflächlich, ohne sich zu entzünden. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 73, 498). — 4. Entfärbt, mit 20 Maafs Wasser in Berührung allmählich hinzugefügtes *Brom* unter Entwicklung von Hydrobrom. — Rectificirtes Oel nimmt 227,8, rohes 242,8—253,3 Proc. Brom auf. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 263, 365; *J. pr. Chem.* 61, 18). — 5. Entwickelt mit *Iod* unter Erwärmung Hydriod, violette und gelbe Dämpfe, GUYOT (*J. Phys.* 5, 230), WALCKER (*Pogg.* 6, 126), wird röthlichgelbbraun und dickflüssig. ZELLER. — 6. Bildet mit *rauchender Salpetersäure* unter starkem Aufschäumen braungelbes Harz, HASSE (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422); färbt sich mit gewöhnlicher Salpetersäure schwach bräunlich und entwickelt damit erst beim Erhitzen Gas, ZELLER, bildet mit weingeistiger Salpetersäure gewässertes Citronenöl. DEVILLE. — Färbt sich mit *Vitriolöl* gelbbraun, ZELLER, verwandelt sich wie Terpenthinöl in Tereben (VII, 257) und Colophen (VII, 263), DEVILLE; bildet in viel Vitriolöl getropft rothbraune Lösung von Terpenthinschwefelsäure. GERHARDT (*Compt. rend.* 17, 314). — 8. Liefert beim Destilliren mit *wasserfreier Phosphorsäure* Tereben und Colophen. DEVILLE. — 9. Färbt sich mit *Salzsäuregas* braun, THÉNARD (*Mem. de la Soc. d'Arc.* 2, 32), gelb unter Erhitzen, Ausdehnung um 16,6, Gewichtszunahme um 41 Proc., SAUSSURE, erstarrt krystallisch zu salzsaurem Citronenöl, THÉNARD, und zwar vollständig, DUMAS, theilweis, BLANCHET u. SELL,

SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Im Vacuo bei 55° destillirtes Citronenöl erstarrt mit Salzsäuregas gesättigt theilweis, bei 80° destillirtes vollständig. BERTHELOT. — 10. Bleibt bei 20stündigem Erhitzen auf 100° mit wasserfreier *Borsäure* unverändert. — 11. Bleibt bei 30stündigem Erhitzen auf 100° mit krystallisirter *Weinsäure* und *Citronensäure* unverändert, aber vermindert, in gleicher Weise mit *Kleesäure* behandelt, sein Rotationsvermögen und verliert seine Eigenschaft, mit Salzsäure krystallisch zu werden. BERTHELOT. — 12. Entwickelt mit *Kalium* in der Kälte wenig, in der Wärme mehr Wasserstoff. — Das sich dabei braunroth färbende Oel wird nach öfterem Destilliren über Kalium nicht mehr zersetzt und sehr angenehm riechend. — 13. Scheidet, mit *Kalihydrat* hingestellt, braune Flocken ab, die sich am Kalihydrat absetzen. Dabei bräunt sich das Oel nicht, erhält aber einen kräftigeren, angenehmeren Geruch. GERHARDT. — 14. Bildet beim Destilliren mit 8 Th. *Chlorkalk* und 24 Th. Wasser Chloroform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 33, 671). — 15. Liefert beim Destilliren mit *unterbromigsaurem Kalk* und Wasser Bromoform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485; *J. pr. Chem.* 56, 238). — 16. Vermindert bei 20stündigem Erhitzen mit *Chlorzink* auf 100° sein Rotationsvermögen. BERTHELOT. — 17. Gibt mit concentrirtem wässrigen *halbessigsauren Bleioxyd* einen geringen hellen Niederschlag. SCHINDLER (*N. Br. Arch.* 41, 140). — 19. Bleibt, mit *Nitroprussidkupfer* behandelt, unverändert. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57).

Verbindungen. 1. *Mit Wasser.* — *Gewässertes Citronenöl, Citronenölhydrat.* — Ist mit dem Terpenthincampher (VII, 243) isomer und identisch.

Bildung. Man lässt 4 Th. käufliches Citronenöl, 3 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. und 1 Th. käufliche Salpetersäure gemischt 4—6 Wochen stehen, sammelt und reinigt die sich bildenden Krystalle wie die des Terpenthincamphers. DEVILLE.

2. *Mit Salzsäure.* — a. *Einfach-salzsaures Citronenöl, Monochlorhydrate d'essence de citron.* DEVILLE. $C^{20}H^{16},HCl$. — Scheint in geringer Menge oft in dem beim Sättigen des Citronenöls mit Salzsäuregas flüssig bleibenden Theil (flüssigen Citronencampher, SOUBEIRAN u. CAPITAINE) sich gelöst zu befinden.

Bildung. Man sättigt eine Lösung von Citronenöl in Essigsäure oder weingeistigem Vitriolöl mit Salzsäuregas und sammelt die sich jedoch nur selten und nur unter besonderen Umständen ausscheidenden, wenigen Krystalle.

Eigenschaften. Feste, dem künstlichen Campher ähnliche Krystalle, die bei 100° schmelzen und sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. DEVILLE.

b. *Zweifach-salzsaures Citronenöl.* $C^{20}H^{16},2HCl$. — *Salzsaurer Citronencampher*, DUMAS; *salzsaures Citronyl*, BLANCHET u. SELL; *Muriate citré*, SAUSSURE; *Hydrochlorate de Citrène*, DUMAS, LAURENT, SOUBEIRAN u. CAPITAINE; *Bichlorhydrate solide d'essence de citron.* DEVILLE. — Von THÉNARD zuerst dargestellt (*Mem. de la Soc. d'Arc.* 2, 32).

Bildung. 1. Beim Einwirken von trocknem Salzsäuregas auf rectificirtes Citronenöl, THÉNARD, unter Wärmeentwicklung, SAUSSURE, BLANCHET u. SELL. — 2. Bei achttägigem Stehen und unter öfterem Schütteln von concentrirter wässriger Salzsäure mit Citronenöl. — 3. Beim Einwirken von trocknem Salzsäuregas auf Terpenthincampher (vergleiche VII, 253) unter Wasserausscheidung. DEVILLE. — Mit 1/6 Terpenthinöl gemengtes Citronenöl liefert mit Salzsäuregas kein festes zweifach-salzsaures Citronenöl. BERTHELOT (*N. J. Pharm.* 29, 28). — Rectificirtes Citronenöl verschluckt bei 20° und 0,724 Meter Druck 286 Maafs Salzsäuregas und bildet ein bei 30° wieder völlig schmelzendes, halbflüssiges

Gemenge von krystallischen Blättchen und flüssigem Oel, aus dem sich durch Pressen zwischen Papier bei 12° 44,5 Proc. zweifach-salzsaures Citronenöl erhalten lassen.

Darstellung. Man sättigt rectificirtes und entwässertes Citronenöl unter guter Abkühlung mit trocknem Salzsäuregas, trennt die nach einiger Zeit sich ausscheidenden Krystalle von der braunen Mutterlauge, presst sie wiederholt zwischen Fliefspapier, wäscht mit erkältetem Weingeist, krystallisirt aus heifsem Weingeist um, trocknet die Krystalle an der Luft, darauf im Vacuum oder über Vitriolöl, DUMAS, und krystallisirt sie nochmals aus Aether um. BLANCHET u. SELL. — Die von den Krystallen abfliefsende Mutterlauge (flüssiger Citronencampher, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, salzsaures Citryl, BLANCHET u. SELL), krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten an der Luft zuletzt vollständig, DUMAS. — Nur ein Theil des Citronenöls bildet mit Salzsäure Krystalle, rohes Citronenöl färbt sich, mit Salzsäuregas gesättigt, sehr dunkel, gesteht erst unter 10°, liefert nicht halb so viel Krystalle wie das rectificirte und bildet dann aufserdem eine schwarze, sehr dicke Substanz, eine gelbe Materie (vielleicht Farbstoff der Schalen) und wenig braune, schwere Flüssigkeit. SAUSSURE. — Man gewinnt aus Citronenöl mehr als sein gleiches Gewicht zweifach-salzsaures Citronenöl. DUMAS.

Eigenschaften. Vierseitige, grade, oft sehr gedrückte Säulen, SAUSSURE, weifse, zerbrechliche Blättchen. BLANCHET u. SELL. — Schwerer als Wasser. SAUSSURE. Schmelzpunct 41°, SAUSSURE, 43°, BLANCHET u. SELL, 44°. DEVILLE. — Nicht sehr flüchtig, beim Erkalten krystallisch erstarrend. SAUSSURE. — Sublimirt bei 50—60° gröfstentheils, SAUSSURE, bei 50° völlig unzersetzt. BLANCHET u. SELL. — Siedet unter Zersetzung bei 162°, BLANCHET u. SELL, 142°, CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* 70, 101). — Ohne Rotationsvermögen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Riecht nach Thymian, SAUSSURE, nach Tuberosen. BLANCHET u. SELL.

			DUMAS.	BLANCHET u. SELL.	DEVILLE.
20 C	120	57,5	57,20	57,76	57,2
18 H	18	8,6	8,75	8,73	8,7
2 Cl	71	33,9	34,05	33,43	34,1
$C^{20}H^{16},2HCl$	209	100,0	100,00	99,92	100,0

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* Salzsäuregas, SAUSSURE, BLANCHET u. SELL, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, DEVILLE, ein flüchtiges, SAUSSURE, erst bei 20° wieder erstarrendes Oel, BLANCHET u. SELL, und geht zum Theil unzersetzt über. SAUSSURE. — Bei raschem Erhitzen über 100° destillirt zweifach-salzsaures Citronenöl gröfstentheils unzersetzt, nur ist das Uebergehende mit einer Spur von Oel bedeckt; bei mäfsigem Erhitzen auf 50—60° sublimirt ein Theil in grofsen Blättern, während der andere als wasserhelles, salzsäurehaltiges Oel überdestillirt, welches noch Krystalle gelöst enthält. SAUSSURE. — 2. Brennt beim *Entzünden* schwieriger als künstlicher Campher. SAUSSURE. — 3. Gibt mit *Wasser* destillirt sauer reagirendes Wasser. BLANCHET u. SELL. — 4. *Chlorgas* verwandelt geschmolzenes zweifach-salzsaures Citronenöl nach längerer Zeit unter Salzsäureentwicklung theilweis in gechlortes zweifach-salzsaures Citronenöl. Wird dieses zur Entfernung von freiem Chlor und Salzsäuregas gelinde erwärmt, so erhält man ein aus 9 At *Hydrochlorate de chlorocitrénase* und 1 At. *Hydrochlorate de citrène* = $9(C^{20}H^{14}Cl^2, 2HCl) + C^{20}H^{16},2HCl$ bestehendes Oel. LAURENT. — 5. Braust mit kalter

rauchender Salpetersäure schwach auf und löst sich darin erst nach 14 Tagen, SAUSSURE, wird durch gewöhnliche *Salpetersäure* in der Kälte gar nicht, in der Wärme aber vollständig unter Entwicklung von salpetriger Säure zersetzt. BLANCHET u. SELL. — 6. Entwickelt, mit *Vitriolöl* übergossen, Salzsäuregas. SAUSSURE. — 7. Gibt bei gelindem Erwärmen mit *Kalium* farbloses Citronenöl, bei längerem Kochen damit in höherer Temperatur Citren. DEVILLE. — 8. Verliert beim Behandeln mit *Kali* zum Theil seine Salzsäure, und verwandelt sich in ein Oel, dem durch Kali keine Salzsäure mehr entzogen werden kann. BLANCHET u. SELL. — 9. Liefert beim Erhitzen mit *Kalk* oder *Baryt* Citren. SAUSSURE u. A. — 10. Wird durch *salpetersaures Silber-* und *Quecksilberoxyd* schon in der Kälte zersetzt, aber selbst beim Erwärmen nicht durch *salpetersaures Bleioxyd*. BLANCHET u. SELL.

Verbindungen. Zweifach-salzsaures Citronenöl ist unlöslich in *Wasser*, löslich bei 14° in 5,88 Th. *Weingeist* von 0,806 spec. Gew., SAUSSURE, löslich in *Aether*, BLANCHET u. SELL, in *Citronenöl*. SAUSSURE. — Die weingeistige Lösung scheidet auf Wasserzusatz feine Blättchen, bei langsamem Verdunsten regelmäfsige Krystalle aus, SAUSSURE; sie zersetzt sich schon theilweis beim Abdampfen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

c. *Flüssiger Citronencampher, salzsaures Citrilen*, SOUBEIRAN u. CAPITAINE (salzsaures Citryl, BLANCHET u. SELL). — Der nach dem Sättigen des Citronenöls mit Salzsäuregas flüssig bleibende Theil. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Man erkältet auf —10°, um gelöstes festes zweifach-salzsaures Citronenöl abzuscheiden und filtrirt durch Thierkohle und Kreide, um Farbstoff und freie Salzsäure zu entfernen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Flüchtiges Oel, BLANCHET u. SELL, ohne Rotationsvermögen, SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Verliert Salzsäure beim Fällen seiner weingeistigen Lösung mit Wasser, beim Filtriren durch Kreide und Kohle, SOUBEIRAN u. CAPITAINE; verwandelt sich, mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, vollständig in weifse, krystallische Masse, die, in heifsem Weingeist gelöst, beim Erkalten keine Krystalle, sondern ein schweres Oel und eine specifisch leichtere, in Weingeist gelöst bleibende Säure gibt, worin wenige Krystalle von zweifach-salzsaurem Citronenöl schwimmen. BLANCHET u. SELL.

Citronenöl löst *Phosphor* und verharzt dann rasch an der Luft. — Bildet mit wenig Phosphor ein nach Melissenöl riechendes Oel, mit mehr Phosphor eine dem Wallrath ähnliche starre Masse. JONAS (*Ann. Pharm.* 34, 239). — Verschluckt bei 16° 8,5 Maafs *Ammoniakgas*. SAUSSURE. — Löst sich in jeder Menge *absolutem Weingeist*, SAUSSURE, ZELLER, in 7,14 Th. Weingeist von 0,837 spec. Gew. bei 16°, SAUSSURE, trübe in 10 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. ZELLER.

Anhang zu Citronenöl.

Citronencampher.

BOISSENOT (1829). *J. Pharm.* 15, 324; *Ann. Chim. Phys.* 41, 434; *N. Tr.* 20, 2, 214.
BLANCHET u. SELL. *Ann. Pharm.* 6, 280.
MULDER. *J. pr. Chem.* 17, 104; *Ann. Pharm.* 31, 69.
BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 40, 36.

Vorkommen. In lange der Luft ausgesetztem Citronenöl. BOISSENOT.

Darstellung. 1. Man lässt Citronenöl in einer öfter zu öffnenden, nicht ganz gefüllten Flasche längere Zeit stehen und sammelt a, die an den Stöpsel

sich ansetzenden Krystalle, destillirt b. das dick gewordene Oel, erkältet das mit dem Oel zugleich übergehende, Essigsäure enthaltende Wasser auf —8° und sammelt die sich ausscheidenden Krystalle, mischt c. die weingeistige Lösung des übergegangenen Oels mit Wasser, lässt letzteres vom Oel getrennt bei 37—40° verdunsten und sammelt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle. Boissenot. — 2. Man destillirt Citronenöl, so lange noch leichtflüchtiges Oel übergeht und sammelt die Krystalle, welche sich aus dem Rückstande beim Erkalten ausscheiden. Blanchet u. Sell, Berthelot.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, glänzende Säulen. Boissenot. — Schmelzpunct 43—45°, Boissenot, 46°, Mulder, über 100°. Berthelot. Siedpunct über 100°, in nach dem Erkalten krystallisch erstarrenden Tropfen überdestillirend, Boissenot, sublimirend, Mulder. — Riecht schwach, Boissenot, nach Citronenöl, Mulder, schmeckt scharf und stechend. Neutral. Boissenot.

	Mulder.	Berthelot.
C	55,02	58,00
H	8,98	7,50
O	36,00	34,50
	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verflüchtigt sich, auf glühende Kohlen geworfen, ohne *Entzündung*, wird im glühenden Tiegel nur theilweis zersetzt. — 2. Entwickelt beim Erhitzen mit *concentrirter Salpetersäure* salpetrige Säure, ohne Kleesäure zu bilden; löst sich in kalter Salpetersäure unzersetzt. — 3. Gibt mit *Vitriolöl* rothe, eigenthümlich gewürzhaft riechende Lösung, aus deren Wasser ein weifses, bei 100° nicht schmelzendes, in Wasser und Salzsäure unlösliches Harz abscheidet. Boissenot.

Verbindungen. Löst sich nicht in *kaltem*, reichlich in *kochendem Wasser.* — Die Lösung erstarrt beim Erkalten krystallisch, Boissenot, ist schillernd. Berthelot.

Verschluckt kein *Salzsäuregas*, Mulder, löst sich aber in *Salzsäure.* — Die Lösung trübt sich beim Erhitzen über 100°, klärt sich wieder beim Erkalten. Boissenot. — Löst sich leicht in *Essigsäure*, *Weingeist* und *Aether*, ist nicht in reinem, nur in altem, Essigsäure enthaltenden Citronenöl löslich. Boissenot. Die weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten theilweis krystallisch, Blanchet u. Sell, gallertartig. Berthelot.

5. Citren.

Saussure (1820). *Ann. Chim. Phys.* 13, 265.
Blanchet u. Sell *Ann. Pharm.* 6, 286.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 52, 405; *Pogg.* 29, 129; *Ann. Pharm.* 9, 61.
Soubeiran u. Capitaine. *J. Pharm.* 26, 1; *N. Br. Arch.* 22, 171; Ausz. *Ann. Pharm.* 34, 318.
Deville. *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 86.

Citrène, Dumas, Soubeiran u. Capitaine; *Citronyl*, Blanchet u. Sell. — Von Saussure 1820 zuerst dargestellt. — Vergl. VII, 273 oben.

Darstellung. 1. Man destillirt zweifach-salzsaures Citronenöl 3 Mal über Kalk, dann das jedesmal übergehende Oel 6 Mal über Baryt. Dumas. — Man destillirt es bei 50—60° über 5 Th. Kalk. Saussure. — 2. Man destillirt zweifach-salzsaures Citronenöl zuerst für sich, um Salzsäure theilweis daraus zu entfernen, leitet es dann dampfförmig über auf 180° erhitzten Kalk, Soubeiran u. Capitaine, und rectificirt das übergehende gelbe Oel über frisch ausgeglühten Kalk, zuletzt über Kalium, Blanchet u. Sell. — 3. Man destillirt geschmolzenes zweifach-salzsaures Citronenöl über Kalium und sammelt das übergehende Oel. Deville.

Eigenschaften. Wasserhell, BLANCHET u. SELL, DUMAS; spec. Gew. 0,8569 BLANCHET u. SELL, 0,847 SOUBEIRAN u. CAPITAINE; Siedpunct 165° BLANCHET u. SELL, SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Dampfdichte = 4,891 CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* 70, 101), 4,73 SOUBEIRAN u. CAPITAINE (Rechnung = 4,71, vergl. VII, 231). — Ohne Rotationsvermögen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Riecht wie Citronenöl, DUMAS, weniger angenehm, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, gewürzhaft, dem salzsauren Citronenöl ähnlich. BLANCHET u. SELL.

			BLANCHET u. SELL.	DUMAS.	DEVILLE.
20 C	120	88,24	88,45	88,32	88,04
16 H	16	11,76	11,64	11,77	11,82
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,09	100,09	99,86

Färbt sich mit *Salzsäuregas*, ohne Krystalle zu erzeugen, SAUSSURE, bildet damit flüssige und feste salzsaure Verbindung, SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

6. Citrilen.

SOUBEIRAN u. CAPITAINE (1840). *J. Pharm.* 26, 1; *N. Br. Arch.* 22, 171; Ausz. *Ann. Pharm.* 34, 317.

Citryl. BLANCHET u. SELL.

Darstellung. Man destillirt flüssigen Citronencampher über Kalk und sammelt das übergehende Oel.

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,88; Siedpunct 168°, allmählich auf 175° steigend, gefärbten Rückstand hinterlassend; Dampfdichte = 5,08; ohne Rotationsvermögen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

7. Copaivaöl.

BONASTRE (1825). *J. Pharm.* 11. 529; *N. Tr.* 12, 1, 180.
ADER. *J. Pharm.* 15, 95; *Br. Arch.* 30, 311; *N. Tr.* 20, 1, 184.
GERBER. *Br. Arch.* 30, 157.
BLANCHET. *Ann. Pharm.* 7, 156.
SOUBEIRAN u. CAPITAINE. *J. Pharm.* 26, 70; Ausz. *Ann. Pharm.* 34, 321.

Essence de Copahu.

Vorkommen und Gewinnung. — Im Copaivabalsam, dem aus Einschnitten hervorquellenden Balsam mehrerer Arten von Copaifera. — 1. Man destillirt den Balsam mit Wasser, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, für sich. BLANCHET. — 2. Man schüttelt eine Lösung von 100 Th. Copaivabalsam in 100 Th. Weingeist von 0,837 spec. Gew. mit 37,5 Th. Natronlauge von 1,33 spec. Gew. und 150 Th. Wasser und sammelt das nach längerem Stehen aufsteigende Oel. ADER.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig (gelblichgrün, BLANCHET). Spec. Gew. 0,9 SCHÖNBERG (*A. Gehl.* 6, 494), ADER, 0,91 GERBER, WILLIAMS (*Ann. Pharm.* 107, 242), 0,878 bei 22° BLANCHET, 0,881—0,885 SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Siedpunct: 245° BLANCHET, WILLIAMS, 245—260° SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Erstarrt bei —26° theilweis krystallisch, GERBER. — Rotationsvermögen 34,18 links. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Ausdehnung von 0°—100° = 0,083132; von 100°—200° = 0,104034 AUBERGIER (*J. Pharm.* 27, 278). — Riecht gewürzhaft, dem Balsam ähnlich (nach 2 erhalten weniger angenehm als durch Destilliren

gewonnen, ADER); schmeckt scharf, anhaltend bitter, ADER, GERBER. Neutral. BLANCHET (schwach sauer, GERBER).

			BLANCHET.	
20 C	120	88,24	88,74	88,55
16 H	16	11,76	11,66	11,75
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,40	100,30

Zersetzungen. 1. Wird bei längerem *Kochen* braun und dickflüssig. — 2. *Chlor* färbt es im Sonnenlicht unter Erhitzung gelblich, blau, dann grün und scheidet weifse krystallische Massen ab, BLANCHET. — 3. Verbindet sich mit *Iod* bei langsamem Zusatz ohne Verpuffung, BLANCHET, mit rothgelber bis braunschwarzer Farbe, bei schnellerem Zusatz von Iod unter Erhitzen und Aufschäumen, GERBER, zu einer braunen Masse, STOLTZE (*Berl. Jahresb.* 27, 2, 200). — 4. Verpufft mit *rauchender Salpetersäure* in der Kälte, BLANCHET, hinterlässt braunes, STOLTZE, nicht im heifsen Oel lösliches Harz, GERBER; verharzt mit *Salpetersäure* von 1,32 spec. Gew. erst beim Erhitzen, BLANCHET (färbt sich anfangs violet, BONASTRE). Schwächere Salpetersäure gibt mit Oel wenig, durch Wasser fällbares, gelbes Harz. GERBER. — 5. *Vitriolöl* färbt es unter Erhitzung rothbraun. STOLTZE. — Wird durch wenige Tropfen Vitriolöl unter Erwärmung geschwärzt, bildet in viel Vitriolöl getropft rothbraune Lösung von Terpenthinschwefelsäure. GERHARDT (*Compt. rend.* 17, 314). — Das braune dickflüssige Gemenge entwickelt beim Erhitzen schweflige Säure. GERBER. — 6. Färbt sich unter Erwärmung, BLANCHET, mit *Salzsäuregas* braun, wird dickflüssig und scheidet beim Erkalten langsam festes zweifach-salzsaures Copaivaöl ab. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — 7. Wirkt auf *Kalium* oxydirend. GERBER. — Kalium umhüllt sich im Oel nach 3 Monaten mit dicker, seifenartiger Masse. GALL (*Sil. Am. J.* 21, 63). — 8. Bräunt und erhitzt sich mit *wässrigem Kali* oder *Natron* geschüttelt und gibt an Wasser etwas Harz ab, welches jedoch erst aus dem Oel durch Einwirkung des Alkalis entsteht. GERBER. — 9. Gibt beim Destilliren mit 24 Th. Wasser und 8 Th. *Chlorkalk* unter Kohlensäureentwicklung Chloroform. — 10. Bildet beim Destilliren mit *unterbromigsaurem Kalk* Bromoform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485).

Verbindungen. Mit Salzsäure. — a. *Zweifach-salzsaures Copaivaöl*, $C^{20}H^{16},2HCl$. — *Camphre de Copahu, salzsaures Copahen*, SOUBEIRAN u. CAPITAINE; *Chlorhydrate de Copahu.* GERHARDT.

Darstellung. — Man leitet trocknes Salzsäuregas durch entwässertes Copaivaöl, trennt die beim Abkühlen sich daraus abscheidende Krystallmasse vom braunen Oel, presst sie zwischen Papier, mischt ihre Lösung in Aether mit Weingeist von 0,85 spec. Gew. und wäscht die sich ausscheidende Krystallmasse mit Weingeist. BLANCHET. — Man krystallisirt die aus dem Oel beim Einleiten von Salzsäure sich ausscheidenden Krystalle aus Weingeist um. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

Eigenschaften. Kurze, durchsichtige, grade, rechtwinklige Säulen, (dem chlorsauren Kali ähnlich, BLANCHET), die bei 77° schmelzen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Sie sind geruchlos, BLANCHET, SOUBEIRAN u. CAPITAINE (riechen schwach campherähnlich, GERBER), schmecken gewürzhaft bitter. GERBER.

			BLANCHET.	SOUBEIRAN u. CAPITAINE. Mittel.
20 C	120	57,4	57,95	57,85
18 H	18	8,6	8,73	8,58
2 Cl	71	34,0	33,04	33,41
$C^{20}H^{16},2HCl$	209	100,0	99,72	99,84

Zersetzungen. — 1. Entwickelt auf 140—150° erwärmt reichlich Salzsäuregas. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — 2. Brennt angezündet mit heller Flamme. GERBER. — 3. *Salpetersäure* entwickelt beim Erwärmen Stickgas (? GM.). BLANCHET. — 4. *Vitriolöl* löst es beim Erwärmen, scheidet es beim Erkalten wieder krystallisch aus, bei stärkerem Erhitzen entwickelt die Lösung Salzsäuregas. BLANCHET. — 5. Beim Erhitzen mit *Schwefelblei* liefert es ein knoblauchähnlich riechendes Oel. — 6. Seine weingeistige Lösung wird durch salpetersaures *Silberoxyd* oder *Quecksilberoxydul* gefällt. BLANCHET.

Verbindungen. — Unlöslich in Wasser und in kaltem, wenig löslich in heifsem Weingeist, leicht löslich in Aether. BLANCHET. — Die weingeistige Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen dickes, nach Copaivabalsam riechendes Oel, das unzersetztes zweifach-salzsaures Copaivaöl gelöst enthält. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

b. *Salzsaures Copahilen.* SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Der beim Sättigen des Copaivaöls mit Salzsäuregas flüssig bleibende Theil. Enthält stets zweifach-salzsaures Copaivaöl gelöst, das daraus nicht entfernt werden kann. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

Eigenschaften. — Schwarzes, dickflüssiges, dem Biebergeil ähnlich riechendes Oel. Ohne Rotationsvermögen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

Zersetzungen. — 1. Entwickelt beim Destilliren Salzsäuregas und liefert farbloses Oel, eine Lösung des zweifach-salzsauren Copaivaöls. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — 2. Brennt mit schwachem Geruch nach Salzsäure. — 3. Wasser entzieht ihm beim Schütteln etwas Salzsäure. GERBER. — In Weingeist und Aether löslich. GERBER.

Copaivaöl löst in der Wärme *Phosphor*, scheidet einen Theil desselben beim Erkalten aus; die Lösung leuchtet im Dunkeln. — Löst *Schwefel* in der Wärme und scheidet ihn beim Erkalten in röthlichen Krystallen theilweis aus. GERBER.

Löst *Eisessig*, *Blausäure*, mischt sich mit weingeistiger *Bernsteinsäure* und *Benzoesäure*, die nach dem Abdampfen der Lösung mit dem Oel verbunden bleiben; mischt sich mit Lösungen von *Kleesäure*, aber nicht von *Citronensäure*. — Verschluckt *Ammoniak*, wird milchweifs und dickflüssig. GERBER.

Löst sich in jeder Menge *Schwefelkohlenstoff*. GERBER. — Löst sich in 2,5 Th. *absolutem Weingeist* (nach jedem Verhältniss, STOLTZE), in 30 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. bei 25°, BLANCHET, in 8 Th. rectificirtestem Weingeist. SCHÖNBERG. — Löst sich in jeder Menge *absolutem Aether*, STOLTZE, in weniger als 1/2 Th. gewöhnlichem Aether. BLANCHET.

8. Para-Copaivaöl.

SOUBEIRAN u. CAPITAINE (1840). *J. Pharm.* 26, 70.
POSSELT. *Ann. Pharm.* 69, 67.

Vorkommen und Gewinnung. — In einem aus Brasilien stammenden Copaivabalsam. Man destillirt diesen mit Wasser und entwässert das Oel mit Chlorcalcium. POSSELT.

Eigenschaften. Wasserhelles dickflüssiges Oel von 0,91 (0,898 SOUBEIRAN u. CAPITAINE) spec. Gew.; Siedpunct 252°; riecht dem Balsam ähnlich, schmeckt scharf brennend, POSSELT; Rotationsvermögen 28,553, SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

			POSSELT.
20 C	120	88,24	88,13
16 H	16	11,76	11,77
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,00

Zersetzungen. — 1. Färbt sich beim Kochen gelblich, wird zähe, braun, dick, und verkohlt. POSSELT. — 2. *Chlor* verwandelt das Oel unter Salzsäureentwicklung in eine gelbe, klebrige Masse. — Löst *Iod* ohne Verpuffung. — 3. Verpufft mit *rauchender Salpetersäure* schon in der Kälte; verharzt mit Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. nur beim Erhitzen. Verdünnte Salpetersäure löst beim Erwärmen das Oel nach einigen Tagen vollständig unter Entwicklung salpetriger Säure, Kohlensäure und anderer flüchtiger Säuren. Aus der Lösung des Oels in Salpetersäure fällt Wasser nach dem Verdunsten rothgelbes, wenig in heifsem Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliches saures Harz, während eine eigenthümliche Säure in Lösung bleibt, die beim Eindampfen ihrer Lösung in feinen, farblosen, durchsichtigen, in Wasser, Weingeist, Aether und Steinöl leicht löslichen, geruchlosen, bitter schmeckenden, schwach sauer reagirenden Blättchen krystallisirt. POSSELT. — 4. Das Oel absorbirt begierig *Salzsäuregas*, wird braunroth, an der Luft rauchend, scheidet aber keine Krystalle beim Abkühlen ab.

Löst sich nach jedem Verhältniss in *Aether*, schwerer in *absolutem*, noch schwerer in *gewöhnlichem Weingeist.*

9. Elemiöl.

STENHOUSE (1839). *Phil. Mag. J.* 18, 184; *Ann. Pharm.* 35, 304.
DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* 25, 80; *Compt. rend.* 12, 184. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 88; Ausz. *Ann. Pharm.* 71, 352; *Pharm. Centralbl.* 1849, 691.

Essence d'elemi.

Vorkommen und Gewinnung. — Im Elemiharz, dem Harz von Icica Icicariba DEC. und Icica heptaphylla AUBLET. — Man destillirt Elemiharz mit Wasser, nimmt das auf Wasser schwimmende, leicht übergehende Oel vom wässrigen Destillate ab und entwässert es durch Schütteln mit Chlorcalcium. — Man erhält 3,5 Th. Oel von 100 Th. Harz (von gutem Elemiharz 13 Proc. Oel, DEVILLE). STENHOUSE.

Eigenschaften. — Wasserhell, dünnflüssig. — Siedpunct 166° STENHOUSE, 174° bei 0,755 Meter Druck. DEVILLE. — Spec. Gew. 0,852 bei 24° STENHOUSE, 0,849 bei 11° DEVILLE. — Brechungsvermögen 1,4719 bei 14°. — Rotationsvermögen 90°,3 links. — Dampfdichte = 4,84 DEVILLE. [Rechnung = 4,7144 (VII, 231).] — Riecht ziemlich angenehm nach Elemiharz, schmeckt scharf. DEVILLE, STENHOUSE.

			STENHOUSE.	DEVILLE.
20 C	120	88,24	87,83	88,05
16 H	16	11,76	11,71	11,90
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,54	99,95

Zersetzungen. — Brennt beim Entzünden mit heller, rufsender Flamme. — 2. Erhitzt sich mit *Iod* unter Entwicklung von Ioddämpfen und gesteht zu einer rothen, dicken Masse. — 3. *Salpetersäure* färbt es in der Kälte braungelb, verwandelt es beim Erhitzen unter Explosion und Entwicklung von Stickoxydgas in Harz. — 4. *Vitriolöl* färbt es in der Kälte schön roth, verkohlt es beim Erhitzen. STENHOUSE. — 5. Verschluckt *Salzsäuregas* und wird zu festem und flüssigem salzsauren Elemiöl. DEVILLE. — 6. Wird durch *Kalium* nicht verändert, durch *Kalihydrat* in der Hitze in braunes Harz verwandelt. STENHOUSE.

Verbindungen. — *Mit Salzsäure.* — A. *Festes zweifach-salzsaures Elemiöl.* — $C^{20}H^{16},2HCl$. — *Bichlorhydrate solide d'essence d'elemi*, GERHARDT. — Man leitet trocknes Salzsäuregas in Elemiöl, fährt damit noch nach der vollständigen Sättigung (100 Th. Oel absorbiren 47,7 Th. Salzsäuregas) des Oels fort, lässt das überschüssige Salzsäuregas an der Luft abdunsten und sammelt die hierbei aus dem bis dahin flüssig bleibenden Gemisch sich ausscheidenden Krystalle. DEVILLE.

Eigenschaften. Feste, farblose, optisch unwirksame Krystalle. DEVILLE.

			DEVILLE.
20 C	120	57,4	57,37
18 H	18	8,6	8,70
2 Cl	71	34,0	33,93
$C^{20}H^{16},2HCl$	209	100,0	100,00

B. *Flüssiges zweifach-salzsaures Elemiöl.* — *Bichlorhydrate liquide d'essence d'elemi*, GERHARDT. — Das beim Einleiten von Salzsäuregas in Elemiöl nach dem Abscheiden des festen zweifach-salzsauren Elemiöls flüssig bleibende Oel. DEVILLE.

Elemiöl ist unlöslich in *Wasser*, löst sich wenig in schwachem *Weingeist*, leicht in weingeisthaltigem *Aether*. STENHOUSE.

10. Gaulthérylène.

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 358.

Vorkommen. Im Wintergreenöl von Gaultheria procumbens, etwa zu $^1/_{10}$, mit $^9/_{10}$ Methylsalicylsäure (VI, 199) gemengt.

Darstellung. Man destillirt Gaultheriaöl mit concentrirtem wässrigen Kali, wäscht das aus Holzgeist, Wasser uud Gaulthérilène bestehende Destillat anfangs mit kalihaltigem, später mit reinem Wasser, entwässert das ungelöste Oel mit Chlorcalcium und rectificirt es über Kalium.

Eigenschaften. Farblos, dünnflüssig, leichter als Wasser. Siedpunct 160°. Dampfdichte 4,92 (Rechnung 4,7144, vergl. VII, 231). — Riecht ziemlich angenehm, pfefferähnlich.

			CAHOURS.
20 C	120	88,23	87,85
16 H	16	11,77	12,25
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,10

11. Gomartöl.

DEVILLE (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 90; Ausz. *Ann. Pharm.* 71, 354; *Pharm. Centr.* 1849, 692; *J. pr. Chem.* 48, 64.

Burseraöl.

Vorkommen und Gewinnung. — Im Gomartharz, dem verdickten Harzsaft von Bursera gummifera. L — Wird durch Destilliren des Harzes mit Wasser erhalten. Man gewinnt 4,7 Proc. gefärbtes Oel, das mit festem Kalihydrat hingestellt, dann über Kalium rectificirt wird.

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges, terpenthinähnlich riechendes Oel. Dampfdichte = 4,70.

			Deville. Mittel.
20 C	120	88,24	88,10
16 H	16	11,76	11,85
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,95

Verbindung. Liefert bei starkem Erkälten mit *Salzsäure* gesättigt dem zweifach-salzsauren Citronenöl ähnliche, nach dem Pressen zwischen Fliefspapier glänzend weifse, seidenartige Nadeln.

			Deville.
20 C	120	57,4	54,4
18 H	18	8,6	8,8
2 Cl	71	34,0	33,8
$C^{20}H^{16},2HCl$	209	100,0	100,0

12. Hopfenöl.

Payen u. Chevallier (1822). *J. Pharm.* 8, 214 und 533.
R. Wagner. *J. pr. Chem.* 58, 351; *Dingler pol. J.* 128, 217; Ausz. *Chem. Centrbl.* 1853, 249.
Personne. *Compt. rend.* 38, 309; *N. J. Pharm.* 26, 241 und 329; 27, 22; *Inst.* 1854, 65; *Chem. Centrbl.* 1854, 228.

Essence de houblon.

Vorkommen und Gewinnung. Im Hopfen, den weiblichen Zapfen von Humulus Lupulus L. und in dem darin enthaltenen Staub, dem Lupulin. — Man destillirt das Lupulin, Payen u. Chevallier, Personne, die frischen Hopfenzapfen, Wagner, mit Wasser. — Man gewinnt 2 Proc. Oel, Payen u. Chevallier, 0,8 Proc. Oel, Wagner, neben in Wasser gelöst bleibender Baldriansäure. Personne.

Eigenschaften. Wasserhell, Personne, grünlich gelb (von altem Hopfen gelb), Payen u. Chevallier, blass bräunlichgelb (zwischen 125 bis 225° destillirt, farblos, zwischen 225—235° gelblich), Wagner, dünnflüssig, Payen u. Chevallier. — Spec. Gew. 0,91 Payen u. Chevallier, 0,908 bei 16°. Wagner. — Siedpunct zwischen 125—235° Wagner, zwischen 140 bis über 300°. Personne. — Verdunstet theilweis unter 100°, $^1/_6$ des Oels siedet bis 175°, $^1/_2$ zwischen 175 und 225°, $^1/_6$ zwischen 225 und 235° und $^1/_6$ bleibt zurück. Wagner. — Erstarrt nicht bei — 17°. Personne. — Rotationsvermögen nach rechts. — Riecht nach Hopfen, durchdringend und betäubend, Payen u. Chevallier, stark, aber nicht betäubend (zwischen 175—225° übergegangen, schwach rosmarinähnlich), Wagner; schmeckt scharf, Payen u. Chevallier, brennend, schwach bitter, nach Thymian und Origanum. Wagner. — Neutral, Personne, bei längerem Verweilen auf Lackmuspapier an der Luft dieses röthend. Wagner.

			Wagner. a.
20 C	120	88,23	88,9
16 H	16	11,77	11,9
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,8

			Wagner. b.
20 C	120	77,92	78,19
18 H	18	11,69	12,00
2 O	16	10,39	9,81
$C^{20}H^{16},2HO$	154	100,00	100,00

a. Mit weingeistigem Kali destillirt, dem zwischen 125—175° siedenden Oele gleichend, b. bei 210° siedendes Oel. — Ist der Formel $C^{20}H^{18}O^2$ entsprechend zusammengesetzt, und ein Gemenge von einem Kohlenwasserstoff $C^{10}H^8$ und Valeröl, PERSONNE, besteht aus dem Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$ und einem sauerstoffhaltigen, dem Borneocampher, Cajeput-, Bergamottöl, Campholsäure-Aldehyd isomeren Oele $C^{20}H^{18}O^2$. — Ist schwefelhaltig, PAYEN u. CHEVALLIER, WILL (*Ann. Pharm.* 52, 2), ist schwefelfrei. WAGNER.

Zersetzungen. 1. Verharzt der *Luft* ausgesetzt allmählich, PAYEN u. CHEVALLIER, wird sauer, PERSONNE. Trocknet zu einer klebrigen Masse ein. WAGNER. — 2. Wird durch *Brom* und *Jod* in der Kälte braun, beim Erwärmen zugleich unter heftiger Einwirkung verharzt. WAGNER. — 3. Gibt mit *Salpetersäure* gelbes Harz und Baldriansäure. PERSONNE. — 4. Färbt sich mit *Vitriolöl* roth, gleichzeitig eine gepaarte Schwefelsäure bildend. PERSONNE. — 5. a. Verschluckt trocknes *Salzsäuregas*, wird braun, aber selbst beim Erkälten nicht fest. — 6. Verdickt und bräunt sich mit *schmelzendem Kalium* unter Gasentwicklung. WAGNER. — 7. Bildet beim Tröpfeln auf *schmelzendes Kali* einen flüchtigen, thymianähnlich riechenden Kohlenwasserstoff $C^{10}H^8$, kohlensaures und baldriansaures Kali, PERSONNE; bräunt sich beim Erhitzen mit *weingeistigem Kali*, gibt flüchtiges, rosmarinähnlich riechendes Oel a. kohlensaures und anscheinend capryl- und pelargonsaures Kali hinterlassend. — 8. b. Gibt beim Destilliren mit *schmelzendem Chlorzink* farbloses, dem Oel a anscheinend gleiches Oel. WAGNER.

Verbindungen. Löst sich in 10,000 Th. *Wasser*, ihm durch Schütteln mit Kohle leicht wieder zu entziehenden Geruch und Geschmack ertheilend, PAYEN u. CHEVALLIER, in mehr als 600 Th. Wasser. WAGNER.

13. Limettöl.

DUMAS (1833). *Inst. N.* 97; *J. pr. Chem.* 4, 434.
VOHL. *N. Br. Arch.* 74, 16; Ausz. *Chem. Centrbl.* 1853, 318.

Huile de limette.

Vorkommen und Gewinnung. In den Fruchtschalen von Citrus limetta. — Man presst die frischen zerrissenen Schalen, oder destillirt sie mit Wasser.

Eigenschaften. Dem Citronenöl ähnlich.

			DUMAS.
20 C	120	88,24	87,6
16 H	16	11,76	11,4
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,0

Zersetzung. Limettöl erhitzt sich stark mit einem Gemenge von *chromsaurem Kali* und *Vitriolöl* und bildet Limettsäure, $C^{22}H^8O^{12}$. VOHL.

14. Lorbeeröl von Guiana.

HANCOCK (1824). *Quart. J. of Sc.* 75, 47; *N. Tr.* 11, 171; *Br. Arch.* 13, 291; *J. Pharm.* 10, 547. — *N. Edinb. J. of Sc.* 3, 48; *Br. Arch.* 36, 333.
BRANDES. *N. Br. Arch.* 22, 169.
STENHOUSE. *Phil. Mag. J.* 20, 273; *J. pr. Chem.* 27, 251; *Mem. Chem. Soc.* 1, 43. — *Phil. Mag. J.* 25, 200; *Ann. Pharm.* 50, 155; *Mem. Chem. Soc.* 2, 121.

Natürliches Lorbeeröl, HANCOCK; *Laurel Oil of Guiana*, STENHOUSE; *Ocoteaöl*, LÖWIG (*Organ. Verb*. 2, 1027).

Vorkommen. Im Stamm eines im spanischen Guiana wachsenden Baumes, welcher der Familie der Laurineen, HANCOCK, den Gattungen Ocotea, CHRISTISON, oder Pinus angehört. STENHOUSE.

Gewinnung. Man macht nahe an der Wurzel in den Stamm des Baumes Einschnitte, öffnet dadurch die unter der Rinde liegenden Oelbehälter und sammelt das ausfliefsende Oel. STENHOUSE.

Reinigung. Man destillirt das rohe Oel mit Wasser, entwässert es mit Chlorcalcium und rectificirt es aus einem Oelbade. STENHOUSE.

Eigenschaften. Wasserhelles, in rohem Zustande gelbliches Oel von 0,864 spec. Gew. bei 13°,3. — Beginnt bei 149°,5 zu sieden, der Siedpunct steigt allmählich auf 162°,8. STENHOUSE. — Riecht dem Terpenthinöl und Citronenöl, STENHOUSE, dem Cajeputöl ähnlich, schmeckt erwärmend stechend. HANCOCK. — Das rohe Oel enthält wenig Harz und etwas Ameisensäure gelöst, welche beim Kochen mit Silberlösungen Silber reducirt. STENHOUSE.

			BRANDES.	STENHOUSE.	
			a.	b.	c.
20 C	120	88,24	77,15	88,51	88,29
16 H	16	11,76	9,97	11,57	11,57
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	87,12	100,08	99,86

a. rohes Oel; b. rectificirtes Oel bei 149°,5, c. bei 162°,8 übergegangen. — Besteht aus zwei dem Terpenthinöl isomeren Oelen. STENHOUSE.

Zersetzungen. 1. Verdickt sich an der *Luft* unter Sauerstoffaufnahme. BRANDES. — 2. Verbrennt beim *Entzünden* mit dickem Rauch. HANCOCK. — 3. *Iod* färbt es unter Zischen, Erhitzung und Entwicklung eines bituminösen Geruchs, jedoch ohne Feuererscheinung, bei kleinen Mengen vorübergehend roth; gröfsere Mengen Iod verwandeln es in eine schwarze, theerartige Masse. HANCOCK. — 4. *Vitriolöl* färbt es vorübergehend braun, ohne sich damit zu mischen. HANCOCK.

Verbindungen. — *Mit Wasser*. — *Lorbeerterpenthincampher*. — $C^{20}H^{20}O^4$. — Man lässt ein Gemenge von 8 Th. Lorbeeröl mit 2 Th. Salpetersäure von 1,25—1,3 sp. Gew. und 1 Th. Weingeist von 80 Proc. anfangs unter öfterem Schütteln, dann ruhig einige Monate stehen, sammelt die sich ausscheidende tiefgelbe Krystallmasse und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist wie Terpenthincampher (VII, 243). STENHOUSE.

Eigenschaften. Weifse, rhombische, geruch- und geschmacklose Säulen, die bei 125° schmelzen, bei 130° sublimiren.

			STENHOUSE.
20 C	120	70,19	70,15
20 H	20	11,44	11,65
4 O	32	18,37	18,20
$C^{20}H^{16},4HO$	172	100,00	100,00

Isomer oder identisch mit Terpenthincampher. STENHOUSE.

Zersetzungen. 1. Lorbeerterpenthincampher liefert beim Destilliren mit wasserfreier *Phosphorsäure* farbloses, auf Wasser schwimmendes, wie Lorbeeröl von Guiana riechendes und schmeckendes Oel. — 2. Gibt mit *Vitriolöl* bei gelindem Erwärmen rothe Lösung, entwickelt zugleich bei stärkerem Erhitzen saure Dämpfe und bildet durch Wasser fällbares, zähes Harz. STENHOUSE.

Lorbeeröl von Guiana ist unlöslich in *Wasser*, löslich in *Weingeist* und *Aether*. — Ein Gemisch von 1 Th. Oel und 2 Th. Weingeist

schwimmt auf Aether, obgleich Oel und Weingeist schwerer als Aether sind. — Beim allmählichen Vermischen des Oels mit rectificirtem Weingeist schwimmt der Weingeist lange in kugelrunden Tropfen im Oel. HANCOCK.

Es löst *Campher*, *Federharz*, *Pech*, *Harz*, *fette* und *flüchtige Oele*. HANCOCK.

15. Mandarinöl.

LUCA (1857). *Compt. rend.* 45, 904; *J. pr. Chem.* 75, 187; *N. J. Pharm.* 33, 51; *Instit.* 1857, 393.

Essence de mandarine.

Vorkommen und Gewinnung. In besonderen Zellen der Fruchtschale von *Citrus bigaradia sinensis* und *myrtifolia*. — Man presst die Schalen nach dem Zerreissen ihrer Oberfläche und filtrirt das ausfliefsende Oel.

Eigenschaften. Blassgelblich, rectificirt farblos, klar, dünnflüssig. — Spec. Gew. 0,852 bei 10°, 0,8517 bei 12°. — Siedpunct 178°. Riecht angenehm, von Citronen- und Orangenöl verschieden, schmeckt nicht unangenehm, dem Orangenöl ähnlich. Rotationsvermögen 85°,5 rechts.

			LUCA.
20 C	120	88,23	87,58
16 H	16	11,77	11,96
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,54

Zersetzungen. 1. Färbt sich mit *kalter Salpetersäure* schwach gelb, wird durch *heifse Salpetersäure* unter Entwicklung salpetriger Säure zersetzt, und das Gemenge scheidet nach Wasserzusatz gelbe, beinahe feste Masse aus. — 2. Röthet sich mit *kaltem Vitriolöl*, wird aber beim Vermischen mit Wasser wieder entfärbt, von *heifsem Vitriolöl* unter Entwicklung schwefliger Säure verkohlt. — 3. Bräunt sich mit *Salzsäure*, festes zweifach-salzsaures Mandarinöl bildend.

Verbindungen. 1. *Mit Wasser.* — Mandarinöl, mit weingeistiger Salpetersäure hingestellt, bildet eine Krystallmasse, die wahrscheinlich gewässertes Mandarinöl ist.

2. *Mit Salzsäure.* — *Zweifach-salzsaures Mandarinöl. Bichlorhydrate d'essence de mandarin.* — Man sättigt Mandarinöl mit trocknem Salzsäuregas oder schüttelt es mit concentrirter Salzsäure, sammelt die nach 2—3 Tagen sich aus der braunen Flüssigkeit abscheidende Krystallmasse und presst sie vor dem Trocknen zwischen Fliefspapier.

Feste, kleine, durchsichtige Blättchen, welche beim Erwärmen schmelzen, sich unzersetzt verflüchtigen und eigenthümlich riechen, sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether lösen.

Mandarinöl ist in *Wasser* unlöslich, theilt ihm seinen Geruch mit.

Löst sich in 10 Th. *Weingeist*, in *Aether*, *Eisessig*, in jeder Menge *Schwefelkohlenstoff*.

Löst *Iod*, *Brom*, *Phosphor*, *Schwefel*, *flüchtige* und *fette Oele*, *Wachs*, *Harze*. LUCA.

16. Indifferentes Nelkenöl.

ETTLING (1834). *Ann. Pharm.* 9, 68; *Pogg.* 31, 526.
ERDMANN u. MARCHAND. *J. pr. Chem.* 23, 176.

Brüning. *Ann. Pharm.* 104, 204; *J. pr. Chem.* 73, 156.
Gr. Williams. *Chem. Gaz.* 1858, 170; *Ann. Pharm.* 107, 242; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 433.

Camphen des Nelkenöls.

Vorkommen. Im Gewürznelkenöl. Findet sich vorzugsweise in den beim Destilliren der Gewürznelken mit Wasser zuerst übergehenden Antheilen, während die letzteren fast ganz aus Nelkensäure bestehen. Jahn (*N. Br. Arch.* 66, 138).

Abscheidung aus dem Nelkenöl. Man schüttelt das beim Destilliren des mit überschüssigem Kali versetzten Nelkenöls übergehende Oel nochmals mit wässrigem Kali, wäscht es und rectificirt es nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium. Brüning.

Eigenschaften. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Ettling. Spec. Gew. 0,918 bei 8°, Ettling; 0,9016 bei 14°, Williams. Kocht bei 142 bis 143°, Ettling, 251°, Williams, 255°, Brüning. Riecht wie Terpenthinöl, vom Nelkenöl verschieden. Brüning. Dickflüssiger als Terpenthinöl. Williams.

			Ettling.	Erdmann u. Marchand.	Brüning.	Williams.
20 C	120	88,24	87,17	88,16	87,38	87,7
16 H	16	11,76	11,76	11,77	11,90	11,8
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	98,93	99,93	99,28	99,6

Wird durch *Alkalien* und durch *Kalium* nicht verändert. Ettling.

Verschluckt *Salzsäuregas*, ohne krystallische Verbindung zu bilden. Ettling.

Löst sich viel weniger in *Weingeist* als Terpenthinöl. Williams.

17. Orangenschalenöl.

Gaubius. *Adversaria* 30.
Soubeiran u. Capitaine. *J. Pharm.* 26, 65.
Zeller. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence d'orange, Pomeranzenschalenöl.

Vorkommen und Gewinnung. In den Orangenschalen, den Fruchtschalen von *Citrus aurantium. L.* — Man presst die frischen zerrissenen Schalen aus, oder destillirt sie mit Wasser, oder destillirt das ausgepresste Oel mit Wasser.

Eigenschaften. Blass- bis grünlichgelb, dünnflüssig. Lewis, Zeller. Spec. Gew. 0,888, Lewis, 0,835—0,837, Soubeiran u. Capitaine, 0,83—0,85, älteres Oel 0,88, Zeller. — Siedpunct 180°, Dampfdichte 4,69, Soubeiran u. Capitaine. Rechnung = 4,714 (VII, 231). — Wird beim Erkalten zum Theil fest. Bizio (*Brugn. Giorn.* 19, 360). Rotationsvermögen 125°,59—127°,43 rechts. Riecht angenehm. Neutral. Zeller.

			Soubeiran u. Capitaine.
20 C	120	88,23	88,44
16 H	16	11,77	11,65
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,09

Zersetzungen. 1. Scheidet beim *Aufbewahren* in verschlossenen Gefäfsen krystallische, leicht schmelzbare, flüchtige, in Wasser und Weingeist lösliche Klümpchen ab und wird zuletzt dickflüssig und braun. Gaubius. — 2. Entwickelt mit *Iod* sehr heftig gelbrothe Dämpfe, wird röthlichgelbbraun und harzig. — 3. Färbt sich mit *Salpetersäure* grünlichgelb unter Gasentwicklung beim Erhitzen und wird zu sprödem Harz. — 4. Färbt sich durch *Vitriolöl* dunkel-röthlichgelbbraun. Zeller. — 5. Gibt, mit gleichviel *halbessigsaurem*

Bleioxyd gemengt, tief pomeranzengelben, nach einer Stunde roth, nach 8 Tagen heller werdenden Niederschlag. SCHINDLER (*N. Br. Arch.* 41, 140).

Verbindungen. *Mit Salzsäure.* — 1. *Einfach-salzsaures Orangenschalenöl.* Der beim Sättigen des Orangenschalenöls mit Salzsäuregas flüssig bleibende Theil. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — 2. *Zweifach-salzsaures Orangenschalenöl.* $C^{20}H^{18}Cl^2$. — *Fester, salzsaurer Orangenschalencampher, Hydrochlorate de Hesperidène.* SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Der beim Sättigen des Orangenschalenöls mit Salzsäuregas fest werdende Theil. Krystallform, Geruch wie zweifach-salzsaures Citronenöl, Schmelzpunct 50°; ohne Rotationsvermögen. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

			SOUBEIRAN u. CAPITAINE.
20 C	120	57,5	57,95
18 H	18	8,6	8,61
2 Cl	71	33,9	33,44
$C^{20}H^{16}$,2HCl	209	100,0	100,00

Zersetzt sich ebenso leicht, wie zweifach-salzsaures Citronenöl. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

Orangenschalenöl löst sich in *absolutem Weingeist*, in 7—10 Theilen Weingeist von 0,85 spec. Gew. trübe. ZELLER.

18. Petersilienöl.

LÖWIG u. WEIDMANN (1841). *Pogg.* 46, 53; Ausz. *Repert.* 70, 163.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence de persil. Oleum petroselini.

Vorkommen und Gewinnung. Im Petersiliensamen, den Früchten von *Apium Petroselinum.* — Man destillirt die zerstofsenen Samen mit Wasser, sammelt das zuerst übergehende flüchtigere Oel. — Es destillirt neben diesem ein weniger flüchtiges, zu festem Campher erstarrendes Oel (Petersiliencampher, vergl. unten) über. LÖWIG u. WEIDMANN. — Man muss das wässrige Destillat längere Zeit kalt aufbewahren, um das erst dann daraus sich abscheidende Oel zu gewinnen. SCHÜTZ (*Repert.* 15, 275).

Eigenschaften. Grüngelbes, rectificirt farbloses, durchsichtiges, dünnflüssiges Oel. — Siedpunct des rohen Oels über 210°, des rectificirten zwischen 160—170°. LÖWIG u. WEIDMANN. — Erstarrt zwischen 2 und 8°. — Spec. Gew. 1,015—1,144. ZELLER. — Riecht der Petersilie ähnlich. LÖWIG u. WEIDMANN. Neutral, ZELLER.

			LÖWIG u. WEIDMANN.
20 C	120	88,24	88,04
16 H	16	11,76	11,88
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,92

Zersetzungen. 1. Beim *Kochen* verdickt sich das rohe Oel, wird schliefslich harzig, zerfällt beim Destilliren für sich oder mit Wasser in übergehendes flüssiges Oel und zurückbleibenden Campher. LÖWIG u. WEIDMANN. — 2. *Iod* löst sich langsam im erwärmten Oel, färbt es braunroth, ZELLER, verdickt es ohne ihm seinen Geruch zu entziehen. FLASCHOFF (*Br. Arch.* 33, 225). — Es verpufft mit Iod unter Entwicklung gelber und violetter Dämpfe und wird zu dunkelrothbraunem Harz. WINCKLER (*Repert.* 32, 271). — 3. *Salpetersäure* färbt es gelb bis braun unter Verharzung, ZELLER; es liefert damit Aepfelsäure und Kleesäure. SCHEELE (*Opusc.* 2, 206). — 4. *Vitriolöl* färbt es ohne Verdickung violett bis dunkelroth, ZELLER; die Lösung scheidet mit Wasser vermischt Harz ab. BLEY. — 5. Es absorbirt *Salzsäuregas* unter Wärmeentwicklung und wird braun. LÖWIG u. WEIDMANN.

Löst sich in 2,5 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. ZELLER.

19. Oel von Peucedanum Oreoselinum.

SCHNEDERMANN u. WINCKLER. *Ann. Pharm.* 51, 336.

Vorkommen und Darstellung. Durch Destillation des frischen Krautes der Bergpetersilie (*Peucedanum Oreoselinum*) mit Wasser.

Eigenschaften. Stark gewürzhaft, wachholderähnlich riechendes Oel, von 0,840 spec. Gew. und 163° Siedpunct.

			a.	b.
20 C	120	88,23	88,36	87,50
16 H	16	11,77	11,84	11,79
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,20	99,29

a zuerst, b zuletzt übergegangenes Oel.

Verbindung. Mit Salzsäure. — Das zuerst übergegangene Oel absorbirt unter Erhitzung reichlich Salzsäuregas und verwandelt sich in eine dem einfach-salzsauren Terpenthinöl (VII, 250) entsprechende Verbindung. — Man sättigt auf 15° erkältetes Oel mit Salzsäuregas, entfernt etwas sich ausscheidendes Harz, schüttelt das Oel mit Sodalösung, destillirt es mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium.

Farblose, allmählich sich bräunende Flüssigkeit. Leichter als Wasser, siedet bei etwa 190°, riecht terpenthinähnlich.

20 C	120	69,6	69,54
17 H	17	9,9	9,71
Cl	35,5	20,5	20,86
$C^{20}H^{16},HCl$	172,5	100,0	100,11

20. Pfefferöl.

LUCAE. *Taschenbuch* 1822, 81.
DUMAS. *J. chim. méd.* 11, 308; *Inst.* 97; *J. pr. Chem.* 4, 435.
SOUBEIRAN u. CAPITAINE. *J. Pharm.* 26, 75; Ausz. *Ann. Pharm.* 34, 326.

Essence de poivre. Oleum piperis.

Vorkommen und Gewinnung. Im schwarzen Pfeffer, den unreifen Beeren, und im weifsen Pfeffer, den Samen von *Piper nigrum. L.* — Man destillirt zerstofsenen schwarzen Pfeffer mit Wasser, rectificirt das übergegangene Oel mit Salzwasser und entwässert es durch Schütteln mit Chlorcalcium. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Man gewinnt aus schwarzem Pfeffer 1,17 Proc., aus weifsem 1,04 Proc. Oel. LECANU.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig. Spec. Gew. 0,993, LUCAE, 0,864. Siedpunct 167°,5, schliefslich auf 170° steigend. Dampfdichte = 4,74. Rechnung 4,714 (VII, 231). SOUBEIRAN u. CAPITAINE. Riecht stark nach Pfeffer, schmeckt milde. LUCAE.

			DUMAS.
20 C	120	88,23	87,9
16 H	16	11,77	11,7
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,6

Zersetzungen. 1. Wird durch wenige Tropfen *Vitriolöl* unter Erwärmung geschwärzt, bildet, in viel *Vitriolöl* getropft, rothbraune Lösung von Terpenthinschwefelsäure. GERHARDT (*Compt. rend.* 17, 314). — 2. Färbt sich beim Sättigen mit trocknem *Salzsäuregas* braun, salzsaures Pfefferöl bildend. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — 3. Nimmt beim Hinstellen oder Erwärmen mit *Kalium* angenehmen, an Pfeffer und Citronen erinnernden Geruch an. GERHARDT (*Compt. rend.* 17, 315; *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 114).

Verbindungen. Mit Salzsäure. — Salzsaures Pfefferöl. — Man sättigt Pfefferöl vollständig mit trocknem Salzsäuregas und filtrirt es durch Kohle, die mit einer Schicht Kreide bedeckt ist. — Farblose Flüssigkeit, 62,69 Proc. C, 8,80 H und 28,51 Cl haltend, also etwa der Formel $C^{25}H^{20},2HCl$ entsprechend zusammengesetzt. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

21. Pfefferöl aus langem Pfeffer.

DULONG (1825). *J. Pharm.* 11, 59; *N. Tr.* 11, 1, 104.

Im langen Pfeffer, den mit einsamigen Beeren besetzten Blüthenstielen von *Chaviea Roxburghii* und *officinarum*. DULONG. — Man destillirt sie zerstofsen mit Wasser. — Wasserhell, leichter als Wasser, riecht unangenehm, schmeckt scharf.

22. Kohlenwasserstoff des Römisch-Kamillenöls.

GERHARDT (1848). *Compt. rend.* 26, 225; *N. J. Pharm.* 14, 52; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 96; *J. pr. Chem.* 45, 321; *Ann. Pharm.* 67, 235.

Das Römisch-Kamillenöl, durch Destilliren der Blüthen von *Anthemis nobilis* mit Wasser gewonnen, ist ein Gemisch von sauerstofffreiem Oel, Angeliksäurealdid und wenig Angeliksäure (V, 496). Wird es mit gepulvertem Kalihydrat in einer Retorte erhitzt und das Uebergegangene über Kalium rectificirt, so bleibt angeliksaures Kali zurück (welches mit überschüssigem Kalihydrat bei höherer Temperatur leicht in essigsaures und metacetsaures Kali zerfällt, CHIOZZA (*N. Ann. Chim. Phys.* 39, 435; *J. pr. Chem.* 61, 231; *Ann. Pharm.* 86, 261) und angenehmes, citronenartig riechendes Oel wird erhalten von 175° Siedpunct, 87,8 Proc. C und 11,8 Proc. H haltend, also mit Terpenthinöl isomer. Dieses gibt mit Vitriolöl keine der Cymeschwefelsäure (VII, 180) entsprechende Verbindung, aber verbindet sich mit Chlorcalcium zu durch Wasser zerlegbaren Krystallen. — Dasselbe Oel wird beim Destilliren von Römisch-Kamillenöl mit weingeistigem Kali, Versetzen des weingeistigen Destillats mit Wasser und Abheben des ausgeschiedenen Oels erhalten. GERHARDT.

Rohes Römisch-Kamillenöl ist blau, DEHNE (*Crell. chem. J.* 3, 25), ZELLER, grünlich und geht beim Destilliren zu $^2/_3$ bei 180 bis 190°, der Rest bis zu 210° über, letzteres hält 76,06 Proc. C, 10,67 H und 13,27 O. GERHARDT. Frische Blumen liefern 0,31, HAGEN, 0,047 Proc. Oel, LECANU; trockne 0,08, LECANU, 0,61 Proc., HAGEN, und im übergehenden Wasser gelöste Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure und vielleicht Metacetsäure. WUNDER (*J. pr. Chem.* 64, 499). HAUTZ (*J. pr. Chem.* 62, 317).

23. Sadebaumöl.

DUMAS (1835). *J. chim. méd.* 11, 307; *Ann. Pharm.* 15, 158; *J. pr. Chem.* 4, 435.
LAURENT. *Rev. scient.* 10, 127.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau, 1850.

Sevenbaumöl, Sabinaöl; Essence de sabine; Oleum sabinae.

Vorkommen und Gewinnung. In den Blättern, jungen Zweigen und Aesten von *Juniperus sabina. L.* — Man destillirt sie frisch und zerschnitten mit Wasser.

Eigenschaften. Blass- bis dunkelröthlichgelb, ZELLER, rectificirt wasserhell, DUMAS; spec. Gew. 0,89—0,94, ZELLER; siedet bei 155

161°. Dumas. Riecht und schmeckt nach den Blättern und Zweigen. Neutral. Zeller.

			Dumas.
20 C	120	88,23	88,6
16 H	16	11,77	11,7
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,2

Zersetzungen. 1. Erhitzt sich, mit $^1/_5$ Maafs Wasser vermischt, bei allmählichem Zusatz von *Brom* und macht die Farbe des Broms verschwinden, bis auf 100 Th. rohes Sadebaumöl 185 Th., auf 100 Th. rectificirtes 211,3 Th. Brom verbraucht sind und verwandelt sich in farbloses, gewürzhaft riechendes Oel. Williams (*Chem. Gaz.* 263, 365; *J. pr. Chem.* 61, 20). — 2. Verpufft mit *Iod* unter sehr starker Erhitzung, entwickelt gelbe Nebel und violettrothe Dämpfe, bildet eine rothbraune, honigdicke, harzige Masse, Flaschoff (*Br. Arch.* 33, 225), Winckler (*Repert.* 32, 271), Zeller, die brenzlich riecht. Winckler. — Die unter Wärmeentwicklung entstehende rothbraune Lösung von Iod in gleichviel Sadebaumöl lässt beim Destilliren zur Trockne viel Hydriod entweichen, während braunes Oel, zuletzt brauner zu Boden sinkender Balsam übergehen und Kohle zurückbleibt. Guyot (*J. Phys.* 5, 230). — 3. Wird unter heftiger Gasentwicklung und Erhitzung mit *Salpetersäure* röthlich- bis bräunlichgelb, ohne sich stark zu verdicken. — 4. Färbt sich mit *Vitriolöl* gelbroth, Hasse, Zeller, gibt, mit gleichviel Vitriolöl gemengt, dann mit Kalkhydrat destillirt 4 Proc. eines nach Thymianöl riechenden Oels. Winckler (*Repert.* 92, 330). — 5. Wird durch *zweifach-chromsaures Kali* und *Vitriolöl* blassbräunlich. Zeller. — 6. Bildet, mit 24 Th. Wasser und 8 Th. *Chlorkalk* destillirt, unter Aufschäumen Kohlensäure und *Chloroform.* — 7. Liefert beim Destilliren mit *unterbromigsaurem Kalk* Bromoform. Chautard (*Compt. rend.* 34, 485).

Verbindung. Löst sich in jeder Menge *absoluten Weingeist,* in 2 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. klar, in 3 Th. und mehr opalisirend. Zeller.

Thymen.

Doveri. *N. Ann. Chim. Phys.* 20, 174.
Lallemand (1853). *Compt. rend.* 37, 433; *J. pr. Chem.* 60, 433. *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 155. Ausz. *Ann. Pharm.* 101, 119; 102, 119.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 98, 308.

Von Doveri beobachtet, von Lallemand rein erhalten.

Vorkommen. Im flüchtigen Thymianöl. — Bildet neben Cyme den leichter flüchtigen Theil desselben. Lallemand.

Darstellung. Man rectificirt den bei der gebrochenen Destillation des Thymianöls zwischen 160 und 185° übergehenden Theil wiederholt über Aetzkali, dann für sich, wo bei 160 bis 165° Thymen, dann bei 175° Cyme übergeht. So wird indess keine vollständige Abscheidung des Cyme erreicht, die bis jetzt nicht ausführbar ist. Lallemand.

Eigenschaften. Farbloses Oel von angenehmem Thymiangeruch, 160 bis 165° Siedepunct und 0,868 spec. Gew. bei 20°. Lenkt das polarisirte Licht nach links ab, aber weniger stark nach wiederholtem Rectificiren über Aetzkali. Lallemand.

Löst sich in *Vitriolöl* unter Erhitzung, und gibt beim Destilliren dieselben Producte wie Terpenthinöl.

Verschluckt *Salzsäuregas* unter Freiwerden von wenig Wärme und bildet bei —20° flüssig bleibende Verbindung, die nach dem Reinigen mit Kreide und Thierkohle 20 Procent Chlor enthält. LALLEMAND.

DOVERI erhielt bei der gebrochenen Destillation des Thymianöls zwischen 178 und 180° siedendes Product, welches im Mittel 85,8 Proc. C, 10,9 H und 3,3 O hielt, aber 8,314 Dampfdichte hatte, daher Er es als ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes mit Thymol ansieht. Dieses wurde von wasserfreier Phosphorsäure kaum angegriffen, erwärmte sich wenig und hielt nach 2 Destillationen damit noch 86 Proc. C, 11,4 H und 3,6 O. — Es verschluckte Salzsäuregas heftig, färbte und erhitzte sich und bildete, nachdem die überschüssige Salzsäure durch Einleiten von trockner Kohlensäure ausgetrieben war, rothbraune dünne Flüssigkeit von angenehmem Camphergeruch, die in einer Kältemischung vorübergehend erstarrte, und in der sich nach einem Monat Krystalle gebildet hatten.

Aus dem flüchtigen Oel der Samen von *Ptycholis Ajowan* erhielt STENHOUSE durch gebrochene Destillation, Entwässern des unter 176° Uebergehenden mit Chlorcalcium, Destilliren über Aetzkali, Behandeln mit Natrium und Rectificiren farbloses, stark lichtbrechendes Oel, stechend gewürzhaft riechend, verschieden vom Thymianöl, von 0,854 spec. Gew. bei 12° und 172° Siedpunct. Dieses gibt mit Salzsäuregas braune, dünne Flüssigkeit. Es enthält 88,24 Proc. C, 11,55 H, ist also $C^{20}H^{16}$ (und vielleicht identisch mit LALLEMAND's Thymen KR.). Es ist nach HAINES = $C^{20}H^{14}$, also Cyme (*Ann. Pharm.* 98, 315). (Vergl. VII, 176.)

25. Tolen.

DEVILLE (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 154; *J. pr. Chem.* 25, 323.
E. KOPP. *Compt. chim.* 1849, 145; Ausz. *Compt. rend.* 24, 614; *N. J. Pharm.* 11, 425.

Tolène.

Vorkommen. Im Tolubalsam.

Darstellung. Man destillirt 4 Th. Tolubalsam mit 3 Th. Wasser und cohobirt das Destillat wiederholt. Das übergegangene Oel ist ein Gemenge von Benzoesäure, Cinnamëin (VI, 638) und Tolen, welches letztere bei längerem Erhitzen des rohen Oels auf 160° übergeht und durch öfteres Rectificiren über Kalihydrat (welches so viel Wasser hält, dass es dabei flüssig bleibt) und Auffangen des zuerst Uebergehenden (das später bei 180° Uebergehende hält 84,90 Proc. C, 11,83 H und 3,27 O) rein erhalten wird. DEVILLE.

Eigenschaften. Farbloses, dünnflüssiges Oel von 154 bis 160°, KOPP, 170, DEVILLE, Siedpunct und 0,858 spec. Gew. KOPP. Schmeckt stechend, scharf, pfefferartig, riecht nach Elemiharz, vom Tolubalsam verschieden. KOPP. Dampfdichte etwas unter 5,71. DEVILLE. (Rechnung 4,714, vergl. VII, 231.)

			DEVILLE. Mittel.	KOPP. Mittel.
20 C	120	88,23	88,60	88,40
16 H	16	11,77	11,33	11,45
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,93	99,85

Ist nach DEVILLE $C^{24}H^{18}$ (Rechnung 88,89 Proc. C, 11,11 H), was besser zur Analyse, aber nicht zum Siedpunct passt.

Wird in lufthaltigen Gefäfsen immer dicker, ohne sich zu färben und zuletzt zu einem weichen oxydirten Harze, von 75,2 Proc Kohlegehalt. KOPP.

26. Valeren oder Borneen.

Gerhardt u. Cahours (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 62.
Pelouze. *Compt. rend.* 11, 365; Ausz. *J. Pharm.* 26, 645; *J. pr. Chem.* 22, 379; *Ann. Pharm.* 40, 326.
Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 275; *Ann. Pharm.* 45, 29; Ausz. *Compt. rend.* 14, 832; *J. pr. Chem.* 27, 124.
Jeanjean. *Compt. rend.* 42, 857; *Instit.* 1856, 176; *J. pr. Chem.* 69, 204; *Ann. Pharm.* 101, 94; *Chem. Centralbl.* 1856, 575.
Pierlot. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 291.

Der sauerstofffreie Bestandtheil des flüchtigen Baldrianöls, Gerhardt's Borneen und Pierlot's Valeren, ist nach Gerhardt identisch mit dem Kohlenwasserstoff des von Pelouze untersuchten Campheröls, und mit dem Kohlenwasserstoff, welchen derselbe durch wasserfreie Phosphorsäure aus Borneol erhielt; nach Jeanjean mit dem Kohlenwasserstoff des Krappfuselöls. Aber die Einerleiheit dieser Körper erscheint zweifelhaft, daher im Folgenden unterschieden sind, als Valeren der Kohlenwasserstoff aus Baldrianöl, als Borneen der des Campheröls, als Krappborneen der des Krappfuselöls (Kr.).

A. *Valeren aus Baldrianöl.* — Das Baldrianöl durch Destillation der Wurzel von *Valeriana off.* mit Wasser gewonnen, ist ein Gemisch von Baldriansäure, Valerol (V, 798), Valeren (Borneen, Gerhardt) und daraus sich an der Luft allmählich bildendem Borneol. Wird der bei der gebrochenen Destillation zuerst übergehende Antheil über geschmolzenem Kalihydrat rectificirt, wobei Valerol in baldriansaures Kali übergeht, so wird Gemisch von Borneol und Valeren erhalten, aus dem durch oft wiederholte gebrochene Destillation und alleiniges Auffangen der zuerst übergehenden Producte alles Borneol entfernt wird. Gerhardt. — Das Baldrianöl ist ein Gemisch von 5 Th. Baldriansäure, 25 Th. Valeren und 70 Th. Valerol, welches letztere (verschieden vom Valerol Gerhardt's) selbst wieder $^{5}/_{70}$ Wasser, $^{47}/_{70}$ Harz und $^{18}/_{70}$ Baldriancampher enthält, oder durch Destilliren in diese Bestandtheile zerfällt. Beim Destilliren lässt Baldrianöl zwischen 120 und 200° saures gelbes Oel übergehen, welches über schmelzendem Kalihydrat rectificirt unter 200° Valeren liefert, während baldriansaures Kali und Pierlot's Valerol im Rückstande bleiben. Pierlot.

Eigenschaften des Valerens. Farbloses Oel von 160° Siedpunct bei 0,76 Meter Druck, 4,60 Dampfdichte (Rechnung = 4,7144, vgl. VII, 231) und leichter als Wasser. Riecht wie Terpenthinöl, doch angenehmer. Gerhardt. Pierlot.

			Gerhardt.
20 C	120	88,23	88,08
16 H	16	11,77	11,86
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,94

Zersetzungen. 1. Wird durch trocknen *Sauerstoff* nicht in Campher verwandelt. — 2. Entwickelt mit überschüssigem *Brom* in Berührung Hydrobrom, wird gelb und dickflüssig. — 3. Verschluckt *Salzsäuregas* und wird krystallisch. — 4. Wird durch kalte *Salpetersäure* nicht verändert, beim Erhitzen heftig angegriffen.

Bei Abwesenheit von Borneol entsteht kein gemeiner Campher, welchen GERHARDT früher aus borneolhaltigem Valeren mit Salpetersäure erhielt und aus Valeren entstanden glaubte. — 5. Wird durch schmelzendes *Kalihydrat* nicht verändert, aber durch längeres Hinstellen mit Kalilauge und darauf folgendes Destilliren theilweis oder ganz, besonders bei Gegenwart von Weingeist in Borneol verwandelt. GERHARDT.

B. *Borneen aus Campheröl von Dryobalanops camphora.* — Die jüngeren Stämme des auf Borneo und Sumatra wachsenden Campherbaums, *Dryobalanops camphora*, halten Campheröl, das aus in dieselben gemachten Einschnitten ausfliefst, während die älteren Stämme kein Oel, aber in ihren Höhlungen Borneol enthalten. PELOUZE. Vergl. auch MARTIUS (*Ann. Pharm.* 27, 63), BLANCHET u. SELL (*Ann. Pharm.* 6, 302). Hält im natürlichen Zustande Harz gelöst, von dem es durch Destilliren befreit war. PELOUZE.

Oel von geringerem spec. Gew. als Wasser, 165° Siedpunct, Geruch nach Terpenthinöl und diesem isomer. Rotationsvermögen 39°8 links. BIOT (*Compt. rend.* 11, 371). Verschluckt Sauerstoffgas mit Heftigkeit und wird zu $C^{20}H^{16}O^4$, ohne Kohlensäure zu bilden. PELOUZE. PELOUZE sagt nicht, dass er so gemeinen Campher erhalten habe, wie GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 282) es ihm zuschreibt. (KR.). — Verschluckt ebenso viel Hydrochlor wie Terpenthinöl. PELOUZE (*Compt. rend.* 11, 367; Ausz. *Ann. Pharm.* 40, 326).

Campheröl von Laurus camphora.

MARTIUS (*Ann. Pharm.* 27, 63) untersuchte 1838 aus China eingeführtes Campheröl, welches nach Seinen späteren Angaben (*N. Repert.* 1, 541) von *Laurus camphora* stammte. Da letzterer Baum gemeinen Campher liefert, nicht aber Borneol, so scheint dieses Campheröl verschieden von dem von PELOUZE untersuchten von *Dryobalanops camphora* abstammenden zu sein, welches in Begleitung von Borneol sich findet und bleibt es zweifelhaft, ob der im Campheröl von MARTIUS aufgelöste Campher gemeiner oder (wie GERHARDT, *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 284 will) Borneol war, da man 1838 beide Arten nicht mit Sicherheit unterschied (KR.). — Das käufliche dunkelweingelbe Campheröl von 0,945 spec. Gew. ist ein Gemenge, das beim Erkälten und bei freiwilligem Verdunsten viel Campher abscheidet. Wird es der gebrochenen Destillation unterworfen, so bleibt, nachdem $1/3$ übergegangen ist, beim Erkalten erstarrender, viel Campher haltender Rückstand, während das Destillat, abermals destillirt, bis $1/10$ übergegangen ist, campherfreies, rectificirtes Campheröl liefert. Dieses ist wasserhell, stark lichtbrechend, dünnflüssig, von Geruch nach Campher und Cajeputöl und etwa 0,91 spec. Gew. Es hält 82,03 Proc. C, 11,35 H und 6,62 O, und ist nach MARTIUS $C^{20}H^{16}O$.

Beim Verdunsten von rectificirtem Campheröl im Uhrschälchen bleibt Harz, aber kein Campher. Es scheint kein Sauerstoffgas aufzunehmen, aber verschluckt unter Erwärmung trocknes Salzsäuregas, bildet wachsgelbe, von überschüssiger Salzsäure rauchende Flüssigkeit, die beim Erkälten auf —8° zur weichen Butter erstarrt, ohne Krystalle abzuscheiden. — Es nimmt beim Einleiten von trocknem Chlorgas vorübergehend rubinrothe Farbe an, lässt Hydrochlor entweichen und bildet nach dem Waschen mit Wasser dem durch Salzsäure erzeugten ähnliches Oel.

Rectificirtes Campheröl (wohl das von MARTIUS, KR.) ist $C^{20}H^{16}O$ und wird durch Salpetersäure in Campher übergeführt. MACFARLANE (*Ann. Pharm.* 31, 72).

MULDER (*J. pr. Chem.* 17, 106; *Ann. Pharm.* 31, 71) fand in hellgelbem Campheröl von unbekannter Abstammung, das beim Destilliren für sich keinen, mit Wasser Spuren von Campher liefs, nach dem Trocknen über Chlorcalcium

80,41 Proc. C, 10,84 H und 8,75 O, daher Er dasselbe für ein Gemenge von gemeinem Campher und sauerstofffreiem Oel, $C^{20}H^{16}$, hält.

C. *Krappborneen aus Krappfuselöl.* — Das Fuselöl, welches aus dem bei Gährung des Krappzuckers gebildeten Weingeist erhalten wird, lässt beim Destilliren bis zu 230° flüssige Producte übergehen, während bei höherer Temperatur Links-Borneol sublimirt. Aus ersterem kann durch Digeriren mit Aetzkali, dann mit Chlorcalcium und wiederholtes gebrochenes Destilliren bei 160° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, die 88,23 Proc. C und 11,81 H hält, 4,85 Dampfdichte hat, und daher wohl Borneen $C^{20}H^{16}$ ist. JEANJEAN. — Links-Borneol aus Krappfuselöl gibt beim Destilliren mit wasserfreier Phosphorsäure Kohlenwasserstoff, nach Citronen- und Bergamottöl riechend, JEANJEAN, der nach den Voraussetzungen GERHARDT'S (VII, 290) mit Krappborneen identisch sein müsste.

Anhang zu Valeren.

1. *Rohes Baldrianöl.* — Bestandtheile vergl. VII, 290. Ist nach den (älteren) Angaben von KRAUS ein Oxyd des Terpenthinöls, $C^{30}H^{24}O$, nach ETTLING (*Ann. Pharm.* 9, 40) ein Gemenge von sauerstofffreiem und sauerstoffhaltigem Oel. — Nach HURAULT (*N. J. Pharm.* 12, 96) ist Baldrianöl in der Wurzel nicht fertig gebildet, da Aether nichts davon auszieht, sondern wird erst durch Wasser erzeugt. Aehnliches behauptet BOUCHARDAT, aber PIERLOT widerlegte diese Angaben.

Eigenschaften des rohen Baldrianöls. — Dünnflüssiges, blassgelbes, grünlich- bis gelbbraunes Oel. TROMMSDORFF. (*N. Tr.* 18, 1, 3.) Die Wurzel der im Walde wachsenden Pflanze liefert grünes, der in Sümpfen wachsenden gelbes Oel. PIERLOT. (Einjährige Wurzeln liefern 1,82 Proc. Oel. BLEY. *Repert.* 48, 84.) Spec Gew. 0,90 bis 0,96, ZELLER; 0,936 bei 10°. PIERLOT. Erstarrt nicht bei —40°, aber scheidet bei —15° weiſse Flocken von Baldriansäure ab. PIERLOT. Riecht frisch angenehm, stark und durchdringend, campherartig. Neutral im frischen oder rectificirten Zustande, GERHARDT; sauer, ZELLER, PIERLOT u. A. Zerfällt beim Destilliren nach VII, 290 in seine Bestandtheile.

Baldrianöl verharzt an der *Luft*, nimmt unangenehmen Geruch an und bildet Baldriansäure wegen Gehalt an Valerol. GERHARDT. Es kann, nach Abscheidung der im Baldrianöl fertig gebildeten Baldriansäure, durch kein Mittel mehr von dieser Säure aus dem Oel erzeugt werden. — Aus der Luft ausgesetztem Baldrianöl verflüchtigt sich der gröſste Theil des sauerstofffreien Oels, der Baldriansäure und Wasser, während das sauerstoffhaltige Oel verharzt. PIERLOT. — Löst *Iod* unter Erwärmen, Entwicklung wenig graugelber Dämpfe und färbt sich dunkelrothbraun. ZELLER. — Färbt sich mit $^1/_6$ *Salpetersäure* bei 24° violett, BONASTRE (*J. Pharm.* 12, 66), blau, später gelb, wird dickflüssig, ROCHLEDER, bildet Kleesäure, BONASTRE, keine Kleesäure, aber beim Destilliren des Gemenges unter Entwicklung salpetriger Säure durch Wasser fällbaren gemeinen Campher, einen die Augen stark reizenden, flüchtigen, einen minder flüchtigen, Kalilauge röthenden Stoff und fixes gelbes Harz. ROCHLEDER. Beim Erhitzen von Baldrianöl mit Salpetersäure entsteht blaues Harz, schwerer als Wasser, unlöslich in Weingeist und Kalilauge, dem gleich, welches in der Wurzel fertig gebildet ist. PIERLOT.

Färbt sich mit *Vitriolöl* dunkelbraunroth bis violett, mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Vitriolöl* grünlich, ZELLER (*Studien über äther. Oele*, Landau 1850). Beim Behandeln mit *Kalilauge* entsteht aus Baldrianöl neutrales, mit Salpetersäure gemeinen Campher bildendes Oel und Harz. ROCHLEDER. (*Ann. Pharm.* 44, 1.) Bildet keine Verbindung mit Aetzkali oder Natron. PIERLOT.

Baldrianöl löst sich in gleichviel *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. und in jeder Menge absolutem Weingeist. ZELLER.

27. Wachholderbeeröl.

TROMMSDORFF. (1822) *Taschenb.* 1822, 46.
BLANCHET. *Ann. Pharm.* 7, 165.
DUMAS. *Instit.* 97; *J. pr. Chem.* 4, 344; *Ann. Pharm.* 15, 158.
ASCHOFF. *N. Br. Arch.* 40, 272.
SOUBEIRAN u. CAPITAINE. *J. Pharm.* 26, 78; Ausz. *Ann. Pharm.* 34, 325.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.
STEER. *Wien. Acad. Ber.* 1856; *Chem. Centralbl.* 1856, 60.

Wachholderessenz. Essence de genièvre. Oleum baccarum juniperi.

Vorkommen und Gewinnung. In den Wachholderbeeren, den fleischig gewordenen weiblichen Zapfenschuppen von Juniperus communis L. — Man destillirt reife, noch grüne, zerquetschte Wachholderbeeren mit Wasser, ASCHOFF, mit Wasser und Kochsalz, BLANCHET, nachdem sie vorher mit kaltem Wasser ausgezogen sind, STEER; rectificirt das erhaltene Oel mit Wasser, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, oder nach dem Waschen mit Salzwasser über gebranntem Kalk und entwässert es durch Schütteln mit Chlorcalcium. BLANCHET. — Man erhält beim Rectificiren $^4/_5$ farbloses, $^1/_5$ gefärbt übergehendes und wenig zurückbleibendes Oel. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

Unreife Wachholderbeeren liefern beim Destilliren ein leichter und ein schwerer übergehendes Oel, reife nur letzteres. BLANCHET. — Man gewinnt nur 0,77 Proc. Oel, TREMLICH (*Repert.* 24, 434), 0,65 Proc. MARTIUS (*Repert.* 39, 243), aus einjährigen reifen Beeren 0,39 Proc., aus grünen reifen beim Destilliren mit Wasser und Kochsalz 1,56 Proc., BLANCHET, aus reifen Beeren mit Wasser 0,32 Proc., aus frischen 0,46 Proc., aus unreifen 0,35 Proc., v. HEES (*Pharm. Centr.* 1847, 380), aus mit wenigem Wasser angemengten, zerquetschten rohen und mit kaltem Wasser ausgezogenen Beeren 0,75 Proc. Oel. STEER.

Eigenschaften. Wasserhelles bis schwachstrohgelbes, BLANCHET, MARTIUS, grünliches bis bräunlichgelbes, ZELLER, dünnflüssiges Oel, BLANCHET. Siedpunkt des flüchtigsten Oels der unreifen Beeren 155°, des schwerer flüchtigen und des der reifen Beeren 205°, BLANCHET, des ersten Destillats 155—163°, des letzten 155—282°. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Spec. Gew. 0,862—0,870, VAN HEES (*Pharm. Centralbl.* 1847, 380), 0,847—0,881, SOUBEIRAN u. CAPITAINE, 0,853—0,870, ZELLER. — 0,853 TROMMSDORFF, das flüchtigste Oel 0,839 bei 25° ZELLER; BLANCHET, 0,855 SOUBEIRAN u. CAPITAINE; bei 100° = 0,804 AUBERGIER (*J. Pharm.* 27, 278). Das schwerer flüchtige 0,8784 bei 25° BLANCHET, 0,881 SOUBEIRAN u. CAPITAINE; frisches Oel 0,926, älteres 0,912 MARTIUS. — Brechungsvermögen: 1,475 BECQUEREL u. CAHOURS (*Compt. rend.* 11, 867), 1,474 DEVILLE (*Compt. rend.* 11, 865). — Rotationsvermögen 3°,521 links. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Dampfdichte = 4,844, SOUBEIRAN u. CAPITAINE. (Rechnung 4,714 vergl. VII, 231). — Riecht stark wachholderähnlich, das flüchtige Oel der unreifen Beeren zugleich nach Tannennadeln, MARTIUS, BLANCHET, gewürzhaft, schmeckt gewürzhaft, harzig, TROMMSDORFF. Neutral. ASCHOFF. ZELLER.

			BLANCHET. a.	BLANCHET. b.	DUMAS.
20 C	120	88,23	88,41	87,72	87,7
16 H	16	11,77	11,52	11,59	11,7
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,93	99,31	99,4

a. Flüchtigeres Oel aus unreifen, b. Oel aus reifen Wachholderbeeren. — Ist ein Gemenge zweier nicht trennbarer Oele, die sich vielleicht erst beim Destilliren aus dem ursprünglichen Oel bilden. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

Zersetzungen. 1. Setzt beim *Erkälten* Wachholdercampher ab. BIZIO (*Brugn. Giorn.* 19, 360). — 2. Oxydirt sich an der *Luft*, BLANCHET, bildet nach längerer Zeit Wachholdercampher, ZAUBZER (*Repert.* 22, 415), BÜCHNER (*Repert.* 22, 425), in Berührung mit Wasser etwas Ameisensäure und färbt dann Lackmus. ASCHOFF. — Das Oel verwandelt sich beim Trocknen der Beeren theilweis in Ameisensäure, denn das mit dem Oel überdestillirte Wasser färbt Lackmus und reducirt Quecksilber- und Silbersalze. ASCHOFF. — Verschluckt *beleuchtetes Sauerstoffgas*, erhält dadurch oxydirende Eigenschaften und wird sauer. SCHÖNBEIN. (*J. pr. Chem.* 52, 187.) — 3. Scheidet, mit *Wasser* auf 40° erwärmt, gewässertes Wachholderöl ab. BLANCHET. — 4. Explodirt heftig mit *Iod*, GUYOT (*J. chim. méd.* 12, 487), TUCHEN, mit wenig Iod schwach, SCHÜTZE, (*Br. Arch.* 23, 200); erhitzt sich stark bei schwachem Verpuffen, violette Dämpfe entwickelnd, dünnflüssigen, braungrünen, balsamisch dem Oel ähnlich riechenden Rückstand hinterlassend. WINCKLER (*Repert.* 32, 271). FLASCHOFF (*Br. Arch.* 33, 225). — Frisches Oel unreifer Wachholderbeeren explodirt mit Iod besonders heftig, BLANCHET, entwickelt graue Dämpfe, wird grünlichbraun, dickflüssig, ZELLER; älteres Oel unreifer Wachholderbeeren explodirt mit Iod weniger heftig, WINCKLER, wird gelblichbraun, dickflüssig, sondert weniger gefärbte Flüssigkeit ab, ZELLER; Oel reifer Wachholderbeeren explodirt mit Iod nicht. — 5. Erhitzt sich, mit $^1/_5$ Maafs Wasser vermischt, beim allmählichen Zusatz von *Brom*, lässt die Farbe des Broms verschwinden, wenn mit 100 Th. rectificirtem 229 Th., mit 100 Th. rohem Oel 220 Th., also etwa 4 At. Brom gemengt sind. G. WILLIAMS. (*Chem. Gaz.* 263, 365; *J. pr. Chem.* 61, 20.) — 100 Th. Oel nehmen 250 Th. Brom auf. KNOP. (*Chem. Centralbl.* 1854, 498.) — 6. Bildet mit *rauchender Salpetersäure* unter starkem Prasseln zähes, gelbes Harz, HASSE, färbt sich beim Erwärmen mit *Salpetersäure* unter Gasentwicklung gelblich. ZELLER. — 7. Verdickt sich mit *Vitriolöl*, wird bräunlichroth, balsamartig, harzig, ZELLER, unter Entwicklung schwefliger Säure. HASSE. — 8. Färbt sich mit saurem *chromsauren Kali* und *Schwefelsäure* röthlich, gelbbraun, ohne sich beim Erhitzen zu entfärben. ZELLER. — 9. Färbt sich mit *Salzsäuregas* dunkler, salzsaures Wachholderöl bildend. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — 10. Scheidet, mit *wässrigem Kalihydrat* gemengt, allmählich gewässertes Wachholderöl ab. BLANCHET. — 11. Gibt beim Destilliren mit 24 Th. Wasser und 8 Th. *Chlorkalk* unter Kohlensäureentwicklung aufschäumend Chloroform. — 12. Bildet beim Destilliren mit *unterbromigsaurem Kalk* Bromoform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485).

Verbindungen. 1. *Gewässertes Wachholderöl, Wachholderölhydrat.* BLANCHET. — Bildet sich aus Wachholderöl bei längerer Berührung mit 40° warmem Wasser, setzt sich allmählich in feinen Nadeln aus einem Gemenge von mit Kochsalz destillirtem Wachholderbeeren-Wasser und Kalihydrat ab. Hat die Eigenschaften des gewässerten Terpenthinöls (VII, 243).

2. *Salzsaures Wachholderöl, salzsaures Juniperilen.* SOUBEIRAN u. CAPITAINE. — Man sättigt Wachholderöl mit trockenem Salzsäuregas, schüttelt das dabei sich färbende, aber selbst bei —20° nicht fest werdende Gemenge mit Kreide, dann mit Chlorcalcium und filtrirt es durch ein Gemenge von Thierkohle und Kreide.

Farbloses Oel, von 1,029 spec. Gewicht und 2,866 Rotationsvermögen links.

			SOUBEIRAN u. CAPITAINE.
30 C	180	64,99	65,31
26 H	26	9,38	9,03
2 Cl	71	25,63	25,66
$C^{20}H^{16},HCl+C^{10}H^{8},HCl$	277	100,00	100,00

Wachholderöl löst sich in ½ Th. *absolutem Weingeist* klar, in 1—10 Th. trübe, Zeller, das flüchtigere Oel unreifer Beeren in 1 Th. klar, in mehr absolutem Weingeist trübe, das Oel reifer Beeren in 8 Th., Blanchet. Löst sich wenig in Weingeist von 0,85 spec. Gew., Blanchet, in 10—12 Th. trübe. Zeller.

Löst sich in *absolutem Aether* nach allen Verhältnissen. Blanchet.

Anhang zu Wachholderbeeröl.

Wachholdercampher.

Zaubzer. (1825) *Repert.* 22, 415.
Buchner. *Repert.* 22, 425.

Aus einem, 6 Jahre lang in einer halbgefüllten, lose verschlossenen Flasche aufbewahrten Wachholderöl angeschossen; durch Abwaschen mit Weingeist gereinigt.

Farblose, durchsichtige, büschelförmig zusammengewachsene rhomboidische Tafeln, schwerer als Wasser, in der Hitze schmelzend und unzersetzt verdampfend, beim Erkalten nach dem Schmelzen krystallisch erstarrend. Fast geschmack- und geruchlos, neutral. Zaubzer, Buchner.

Verbrennt wie flüchtiges Oel. Zaubzer. Verhält sich beim Destilliren mit Phosphorsäure wie Terpenthincampher. Buchner.

Bildet mit 200 Th. kaltem *Wasser* unvollständige, beim Erhitzen sich klärende und auch nach dem Erkalten klar bleibende Lösung. Löst sich nur wenig in *wässrigem Ammoniak*. Löst sich leichter in *Essigsäure* als in Wasser. Buchner. — Krystallisirt aus heifser Lösung in *Weingeist* von 0,830 spec. Gew. beim Erkalten in federartigen Krystallen; löst sich noch leichter in *Aether*. Zaubzer.

28. Xanthoxylen.

Stenhouse (1858). *Pharm. J. Trans.* 17, 19; *Ann. Pharm.* 104, 236; *J. pr. Chem.* 73, 179; *Chem Centralbl.* 1858, 237.

Xanthoxylène.

Vorkommen und Gewinnung. Im Samen des spanischen Pfeffers, *Xanthoxylum piperitum Dec.* — Man destillirt die zerquetschten Samen mit Wasser, sammelt das mit festem Xanthoxylin gemengte Oel, erkältet es, filtrirt ausgeschiedenes Xanthoxylin ab, entwässert mit Chlorcalcium und rectificirt über Kali, dann über Kalium.

Eigenschaften. Farblos, stark lichtbrechend. Siedpunkt 162°. Riecht angenehm gewürzhaft, andauernd.

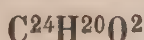
			Stenhouse.
20 C	120	88,23	88,08
16 H	16	11,77	11,60
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,78

Mit *Salzsäure* bildet Xanthoxylen eine flüssige Verbindung. Stenhouse.

Anhang zu den mit Terpenthinöl isomeren flüchtigen Oelen.

(Wurmsamenöl und Zersetzungsproducte.)

Wurmsamenöl.



$C^{24}H^{20}O^2$

Trommsdorff (1819). *N. Tr.* 3, 1, 312.
Völkel. *Ann. Pharm.* 38, 110; Ausz. *Repert.* 80, 176. — *Ann. Pharm.* 87, 312: Ausz. *J. pr. Chem.* 61, 515. — *Ann. Pharm.* 89, 358.
Zeller. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

HIRZEL. *Zeitschr. f. Pharm.* 1854, 3; 17; 65; 180. — *Zeitschr. f. Pharm.* 1855, 2; 33; 49; 65; 81; 98; 114; 130; 144; 161; 179.

Essence de semen-contra. Oleum cinae.

Vorkommen und Gewinnung. Im levantischen und berberischen Wurmsamen, den unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von *Artemisia Vahliana Kostelezky*, *Artemisia contra Vahl.* und *Artemisia Siberi.* — Man destillirt den zerquetschten Wurmsamen mit Wasser. — Im mit dem Oel überdestillirten Wasser ist Essigsäure enthalten. WUNDER (*J. pr. Chem.* 64, 499).

Eigenschaften. Wasserhell bis blassgelb. TROMMSDORFF u. A., blassgelb bis bräunlichgelb. ZELLER. Rohes Oel ist bräunlichgelb; aus den Samen mit Kalkmilch destillirt, zwischen 160—176° siedend, wasserhell, HIRZEL; bis 180° siedendes Oel über Kalihydrat destillirt, wasserhell, VÖLKEL. — Dünnflüssig, (rohes Oel wenig dickflüssig), HIRZEL. — Spec. Gew. 0,9258 bei 11°, WACKENRODER (*Kastn. Arch.* 11, 78; *N. Tr.* 14, 2, 3), 0,936 VÖLKEL, 0,92—0,93 ZELLER, 0,946 bei 11° HIRZEL. — Zwischen 175 und 180° siedendes Oel über Kalihydrat rectificirt 0,919 bei 20°, VÖLKEL, aus dem Samen beim Destilliren mit Kalkmilch erhaltenes Oel 0,945 bei 8°, HIRZEL. — Siedpunkt: des rohen Oels 170—220° VÖLKEL; 175—180° HIRZEL; des rectificirten 175° HIRZEL. — Mit weingeistigem Kali behandeltes, dann mit Wasser destillirtes Oel 175°, VÖLKEL, aus den Samen beim Destilliren mit Kalkmilch erhaltenes Oel beginnt bei 160° zu sieden, siedet hauptsächlich zwischen 175 und 177°, rectificirt zwischen 174 und 175°, HIRZEL. — Riecht nach dem Samen, HIRZEL, mehr campherähnlich, TROMMSDORFF, Oel von Baltimore mehr dem Chenopodium ähnlich, BUCHNER (*Repert.* 12, 438); schmeckt scharf bitterlich, TROMMSDORFF, brennend, gewürzhaft, WACKENRODER. Röthet Lackmus, ZELLER, neutral, HIRZEL.

			VÖLKEL.			HIRZEL.	
			a.	b.	c.	d.	e.
24 C	144	80,00	78,44	77,89	79,83	78,92	78,49
20 H	20	11,11	10,65	10,58	11,31	11,43	11,40
2 O	16	8,89	10,91	11,53	8,86	9,65	10,11
$C^{24}H^{20}O^{2}$	180	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a erstes, b letztes Destillat, entsprechend der Formel $C^{16}H^{15}O^{2}$, VÖLKEL, erstes Destillat der Formel $C^{10}H^{7}O$ entsprechend, wonach 3 At. Oel = $C^{30}H^{21}O^{3}$ unter Abgabe von 3 At. H und Aufnahme von 3 At. O Santonin = $C^{30}H^{18}O^{6}$ bilden. HELDT (*Ann. Pharm.* 63, 55); c über Kalihydrat rectificirtes Oel, entspricht der Formel $C^{24}H^{20}O^{2}$; d aus dem Samen beim Destilliren mit Wasser, e mit Kalkmilch gewonnen, ersteres der Formel $C^{22}H^{19}O^{2}$, letzteres der Formel $C^{21}H^{18}O^{2}$ entsprechend. HIRZEL.

Wurmsamenöl ist mit einem andern, schon beim Destilliren sich verändernden Oel gemengt, VÖLKEL; es ist ein Gemenge von Cinaeben, Cinaebencampher, wenig Metacetsäure und Propyloxyd, auf deren wechselndem Mischungsverhältnisse die Verschiedenheit des Wurmsamenöls beruht. HIRZEL.

Zersetzungen. 1. Brennt beim *Entzünden* leicht mit hellleuchtender Flamme. VÖLKEL. HIRZEL. — 2. Löst *Iod* rasch ohne Dampf- und Wärmeentwicklung zu einer gelblichrothbraunen, dickflüssigen Masse, ZELLER; löst $^1/_6$—$^1/_4$ Iod unter Erhitzung und verwandelt sich in eine dunkelbraunrothe, zähe, undurchsichtige, stinkende Flüssigkeit, die beim Erkalten schwarze, wahrscheinlich aus Iod und Cinaeben bestehende Krystallblättchen ausscheidet. HIRZEL. — Durch Schütteln der Lösung des Iods in Wurmsamenöl mit Wasser wird ihr Essigsäure, Metacetsäure, Hydriod und eine nach Opium riechende Substanz, wahrscheinlich Iodpropyl entzogen; beim Destilliren der Lösung von Iod in Wurmsamenöl entweichen wässrige Metacetsäure, Hydriod, Iodoform und hauptsächlich ein dünnflüssiges, dunkelbraunes, eigenthümlich riechendes Oel, welches vorzugsweise aus Cinaebencampher, Cinaeben und Cyme, aufserdem aus gelöstem und chemisch verbundenem Hydriod, Hydriodcinaeben, wenig Angelicsäure und Cinacrol besteht, während ein fester, blauschwarzer, leicht entzündlicher, mit hellleuchtender Flamme, jedoch sehr schwer verbrennlicher Kör-

per zurückbleibt, der aus Cinaephen, Cinaephon und Cinaephan besteht. Hirzel. — 3. Färbt sich mit *Salpetersäure* rothgelb, Zeller, gibt damit erwärmt unter heftiger Gasentwicklung gelbe, in Wasser unlösliche Harzmasse, Zeller, Völkel; bildet mit verdünnter Salpetersäure Kleesäure, Völkel; in kleinen Mengen mit Salpetersäure erhitzt Toluylsäure, nur mit concentrirter Salpetersäure wenig Kleesäure. Hirzel. — 4. Färbt sich mit *Vitriolöl* rothbraun, Zeller, wird unter Erwärmung dickflüssig und entwickelt nach längerer Zeit schweflige Säure. Völkel. — Verschluckt *Salzsäuregas* und bildet damit gesättigt dunkelrothes, beim Erkalten Krystalle von Wurmsamenölcampher abscheidendes Oel. Völkel, Hirzel. — 6. Bildet beim Erwärmen mit *wasserfreier Phosphorsäure* eine schwarze Masse, die beim Kochen wässrige Metacetsäure, Cinaeben, Cinaephen und Cinacrol als flüssige Producte liefert, Hirzel; verharzt sich zum Theil, wird dickflüssig und in Cynén verwandelt. Völkel. — 7. Liefert beim Destilliren mit *Kalihydrat* ein dünnflüssiges, wasserhelles, angenehm (nach Pfefferminzöl, Völkel) riechendes, brennend erwärmend schmeckendes, leicht entzündliches und hellbrennendes Oel von 0,93 spec. Gew., welches aus gleichen Atomen Cinaeben, Cinaebencampher, einer Verbindung ($C^{10}H^8O$) und $^1/_2$ Atom Propion besteht und bei 175—176°,5 siedet. — Salzsäuregas färbt das Oel roth und bildet damit glänzende, leicht zerfliefsliche Nadeln; *Vitriolöl* macht es dickflüssig und dunkelbraun, beim Erwärmen unter Entwicklung schwefliger Säure; Salpetersäure verwandelt es in flüssige, flüchtige und feste, harzige Producte; wasserfreie Phosphorsäure beim Destilliren in Metacetsäure, ein aus 4 At. Cyme, 2 At. Cinaeben und 1 At. Cinaebencampher bestehendes Oel, etwas Cinaephen und Cinacrol. Hirzel.

Verbindungen. Mit Salzsäure. — Wurmsamenölcampher. Man leitet trocknes Salzsäuregas in Wurmsamenöl, erkältet das gesättigte, rothe Oel und presst die sich ausscheidende krystallische Masse zwischen Fliefspapier in der Kälte. — Farblose zarte Nadeln. Riecht gewürzhaft, campherähnlich, schmeckt milde und erwärmend. Zerfliefst an der *Luft* unter Wasseraufnahme, Völkel, ohne Wasser aufzunehmen, Hirzel, schmilzt beim *Erwärmen* zu fast farblosem, beim Destilliren Salzsäure entwickelndem Oel, das noch Salzsäure enthält. Zerfliefst rasch beim Uebergiefsen mit *Wasser*. Völkel. Hirzel.

Wurmsamenöl löst sich in 1000 Th. *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*, Trommsdorff, in jeder Menge *absolutem Weingeist* und in gleichviel Weingeist von 0,85 spec. Gew. Zeller.

Cinaephan.

$C^{20}H^8$.

Hirzel (1855.) *Zeitschr. f. Pharm.* 1855, 163; 182.

Bildung. Beim Destilliren des Wurmsamenöls mit Iod. Vergl. VII, 296.

Darstellung. Man destillirt die beim Auflösen von Iod in Wurmsamenöl entstehende zähe, braune Flüssigkeit und erhitzt das erhaltene braune Oel auf über 360°, wo hauptsächlich Cinaebencampher, Cinaeben, Cinacrol und und Cyme übergehen und ein Gemenge von Cinaephan, Cinaephen und Cinaephon zurückbleibt. Der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, gibt an diesen Cinaephen ab, und löst sich nach dem Verdunsten des anhängenden Weingeists in Chloroform. Wird diese Lösung mit 20 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew. vermischt, so scheidet sie Harz ab, nach dem Waschen mit heifsem Weingeist und Wasser ein Gemenge von Cinaephan und Cinaephon. Man entzieht letzteres durch Aether und reinigt das zurückbleibende Cinaephan durch Auflösen in Chloroform, Fällen mit Weingeist und Waschen mit Aether. — Das Cinaephon fällt man aus der ätherischen Lösung durch Weingeist.

Eigenschaften. Sehr zartes, lockeres, fast sammtschwarzes Pulver; geruch- und geschmacklos.

			Hirzel.
20 C	120	93,75	93,29
8 H	8	6,25	6,40
$C^{20}H^8$	128	100,00	99,69

Zersetzungen und Verbindungen. Verglimmt beim *Erhitzen* ohne zu schmelzen und ohne Rückstand zu hinterlassen. — Löst sich in *Chloroform*, nicht in *Aether*. HIRZEL.

Cinaephon.



$C^{20}H^{12}$.

HIRZEL (1855). *Zeitschr. f. Pharm.* 1855, 163; 182.

Bildung. Beim Destilliren von Wurmsamenöl mit Iod. Vergl. VII, 297.

Eigenschaften. Zartes, lockeres, leichtes, kermesbraunes Pulver, an Glas, Papier und Fingern stark anhängend, geruch- und geschmacklos. — Ist nicht ganz frei von Iod erhalten.

Zersetzungen und Verbindungen. Schmilzt beim *Erhitzen* zur schwarzen Masse, entwickelt brenzlich riechende Dämpfe, lockere, leicht und vollständig verbrennende Kohle hinterlassend. Brennt beim *Entzünden* mit gelber, nicht rufsender Flamme unter Zurücklassung von viel Kohle. — Löst sich leicht in *Chloroform*, *Aether*, *Wurmsamenöl*, ist unlöslich in *Wasser*, *Weingeist* und *wässrigen Alkalien*. HIRZEL.

Cinaeben.



$C^{20}H^{16}$.

HIRZEL (1854). *Zeitschr. f. Pharm.* 1854, 7; 67. — 1855, 52; 68; 82; 147; 182.

Vorkommen. Im Wurmsamenöl neben Cinaebencampher, etwas Metacetsäure und Propyloxyd.

Bildung. Beim Destilliren von Wurmsamenöl mit wasserfreier Phosphorsäure, wobei dem Cinaebencampher Wasser entzogen wird.

Darstellung. Man erhitzt Wurmsamenöl mit wasserfreier Phosphorsäure in einer Retorte, so lange neben wässrigen Producten unter lebhaftem, zuletzt ruhigem Sieden ein leichtes Oel überdestillirt, und bis nur wenig Oel mit Phosphorsäure gemengt zurückbleibt, schüttelt das übergegangene Oel mit Wasser und kohlensaurem Baryt und rectificirt es nach dem Entwässern mit Chlorcalcium über wasserfreier Phosphorsäure.

Eigenschaften. Wasserhell, schwach schillernd, lichtbrechend, dünnflüssig; spec. Gew. 0,878 bei 16°. Siedpunkt 172°; riecht schwach gewürzhaft, beim Erwärmen stärker bernsteinölähnlich (aus einem beim Destilliren von Wurmsamen mit Kalkmilch dargestellten Wurmsamenöl gewonnen citronenölähnlich), schmeckt schwach erwärmend, hinterher brennend.

20 C	120	88,23	88,27
16 H	16	11,77	11,71
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,98

Mit Tereben isomer. HIRZEL. Wahrscheinlich identisch mit VÖLKEL's Cynen. SCHWANERT.

Zersetzungen. 1. Verbrennt beim *Entzünden* mit hellleuchtender Flamme. — 2. Mit gleichem Mafs *Salpetersäure* von 1,16 spec. Gew. erwärmt, destilliren, unter heftigem Aufwallen und Entweichen salpetriger Säure, zuerst Metacet- oder Essigsäure enthaltendes Wasser und darauf schwimmendes, farbloses, dünnes, fruchtähnlich riechendes Oel, welches beim Verdunsten krystallische, nach Campher riechende Flocken hinterlässt, sehr flüchtig ist, sich leicht entzünden lässt und mit hellleuchtender Flamme verbrennt, zuletzt Blausäure und wenig Bittermandelöl über, während zähes eigenthümlich fenchel- und anisähnlich riechendes Harz zurückbleibt, welches beim nochmaligen Kochen mit 2 Maafs Salpetersäure von 1,16 spec. Gew. eine beim Erkalten *Toluylsäure* und *Nitrotoluylsäure* ausscheidende Lösung und ein nicht gelöstes dickflüssiges Oel liefert, das *anisylige Säure* zu sein scheint. Es bildet sich keine Kleesäure. Wenig Cinaeben zu *concentrirter Salpetersäure* gesetzt, färbt

sich dunkelroth, das Gemenge schäumt beim Erwärmen heftig auf und enthält wenig Kleesäure. — Färbt sich mit *Vitriolöl* erst beim Erwärmen rothbraun. — 3. Färbt sich durch *trocknes Salzsäuregas* weinroth ohne Krystalle auszuscheiden; das weinroth gefärbte Cinaeben in verdünntem weingeistigen Kali gelöst, scheidet auf Zusatz von Wasser farbloses, stark und angenehm campherähnlich riechendes, beim Erhitzen sich zersetzendes Oel aus.

Verbindungen. 1. *Mit Wasser.* — *Cinaebencampher*, *gewässertes Cinaeben*, $C^{20}H^{18}O^2$. — Findet sich neben Cinaeben, wenig Metacetsäure und Propyloxyd im Wurmsamenöl, aber lässt sich nicht rein daraus abscheiden. Hirzel.

2. *Mit Hydriod.* — *Hydriod-Cinaeben, Cinaeben-Iodwasserstoff*, $2C^{20}H^{16},HI$. — Man rectificirt das beim Destilliren von Wurmsamenöl mit Iod übergehende Oel, sammelt das zuletzt Uebergehende gesondert, entzieht diesem durch wiederholtes Schütteln mit wässrigem Kali das Cinacrol, destillirt das zurückbleibende und mit Wasser gewaschene Oel mit Wasser und sammelt dabei das zuletzt übergehende Oel gesondert, welches mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert wird.

Wasserhell bis blassgelb, ziemlich dickflüssig; riecht angenehm campherartig, andauernd; neutral.

			Hirzel.
40 C	240	60,00	59,60
33 H	33	8,22	8,64
I	127	31,78	31,59
$2(C^{20}H^{16}),HI$	400	100,00	99,83

Wird an der *Luft* röthlich, beim Destilliren, selbst mit Wasser, zersetzt. Hirzel.

Cinaeben ist in *Wasser* unlöslich, löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Hirzel.

Cynen.

$C^{24}H^{18}$.

Völkel. *Ann. Pharm.* 89, 358.

Bildung und Darstellung. Man destillirt Wurmsamenöl wiederholt mit wasserfreier Phosphorsäure, mischt das verharzende und dickflüssig werdende Oel mit Vitriolöl, hebt die auf letzterm schwimmende Schicht ab, destillirt sie nach dem Waschen mit Wasser und darauf wiederum nach dem Entwässern mit Chlorcalcium für sich.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig; spec. Gew. 0,825 bei 16°; Siedpunkt 173—175°; riecht eigenthümlich, dem Wurmsamenöl ähnlich; schmeckt schwach, hinterher brennend.

			Völkel.
24 C	144	88,89	88,74
18 H	18	11,11	11,14
$C^{24}H^{18}$	162	100,00	99,88

Ist aus Wurmsamenöl, $C^{24}H^{20}O^2$, durch Ausscheiden von 2 At. Wasser gebildet. Völkel. Wahrscheinlich identisch mit Hirzel's Cinaeben. Schwanert.

Zersetzungen und Verbindungen. 1. Brennt beim *Entzünden* mit leuchtender rufsender Flamme. — 2. Färbt sich mit *kalter concentrirter Salpetersäure* gelbbraun, gibt beim Kochen mit *concentrirter Salpetersäure* unter heftiger Einwirkung eine auf Zusatz von Wasser schweres gelbes Oel ausscheidende Lösung; wird selbst durch erwärmte *verdünnte Salpetersäure* nicht verändert. — Löst sich in *rauchendem Vitriolöl*, eine gepaarte Schwefelsäure bildend. Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Völkel.

Cinaephen.

$C^{20}H^{16}$ oder $C^{40}H^{32}$.

HIRZEL (1854). *Zeitschr. f. Pharm.* 1854, 17; 182. — 1855, 162; 182.

Bildung. Beim Destilliren von Wurmsamenöl mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit Iod.

Darstellung. 1. Man trennt das beim Erhitzen von Wurmsamenöl mit wasserfreier Phosphorsäure überdestillirende Oel von beigemengten, wässrigen Producten, sammelt das beim Rectificiren zwischen 315 und 325° übergehende Oel für sich und entwässert es mit Chlorcalcium. — 2. Man rectificirt das beim Destilliren von Wurmsamenöl mit Iod erhaltene braune Oel, zieht den hellbraunen, dickflüssigen Rückstand mit concentrirtem wässrigen Kali aus, erhitzt ihn nach dem Waschen mit Wasser über 360°, so lange noch Oel überdestillirt, entzieht diesem beigemengtes Cinacrol durch Schütteln mit warmem verdünnten wässrigen Kali, dann mit Wasser, trocknet das Oel mit Chlorcalcium und rectificirt es.

Eigenschaften. Im durchfallenden Licht wasserhell, im auffallenden Licht tief indigblau schillernd, dickflüssig, leichter als Wasser; Siedpunkt 315 bis 325°; fast geruch- und geschmacklos.

			HIRZEL.
20 C	120	88,24	88,03
16 H	16	11,76	11,63
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	99,66

Wahrscheinlich mit Colophen isomer. HIRZEL.

Zersetzungen und Verbindungen. 1. Wird beim *Erwärmen* dünnflüssig, entwickelt bernsteinähnlich riechende Dämpfe; verbrennt beim Entzünden mit stark rufsender Flamme. — 2. Wird erst beim Erwärmen mit *concentrirter Salpetersäure* in gelbes, eigenthümlich moschusähnlich riechendes Harz verwandelt, welches mit wässrigem Kali destillirt unter Aufschäumen alkalisch reagirendes, nach Ammoniak riechendes Destillat gibt.

Cinaephen ist in *Wasser* unlöslich, in kaltem *Weingeist* wenig löslich; löst sich leicht in heifsem *Weingeist*, in *Aether* und *flüchtigen Oelen*. HIRZEL.

Cinacrol.

$C^{26}H^{18}O^{4}$.

HIRZEL (1855). *Zeitschr. f. Pharm.* 1855, 84; 98; 130.

Bildung. Aus Wurmsamenöl a. beim Einwirken von Iod, b. beim Destilliren mit wasserfreier Phosphorsäure, c. beim Erhitzen mit Kalihydrat.

Darstellung. Man destillirt Wurmsamenöl mit $^1/_4$—$^1/_6$ Iod, trennt das übergehende, dünnflüssige, dunkelbraune, jodhaltige Oel vom wässrigen Destillat, rectificirt es für sich, sammelt das zuletzt übergehende fast schwarze, schwere Oel, schüttelt es mit concentrirtem wässrigen Kali, erhitzt die sich dadurch dunkelbraungelb färbende Kalilauge, bis sie geruchlos geworden, destillirt sie mit wenig überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, rectificirt das übergehende Oel über Kreide und entwässert es durch Schütteln mit Chlorcalcium.

Eigenschaften. Farblos bis blassgelb, dickflüssig; spec. Gew. 1,05—1,15; Siedpunct etwa 250°. — Riecht schwach, nicht unangenehm, rauchartig, schmeckt scharf, ätzend, erzeugt auf der Zunge weifse, schmerzhaft brennende Flecke. Färbt mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn nicht. Luftbeständig.

			HIRZEL.
26 C	156	75,73	75,45
18 H	18	8,74	9,12
4 O	32	15,53	15,43
$C^{20}H^{18}O^{4}$	206	100,00	100,00

Wird beim Erwärmen dünnflüssig, *verbrennt* angezündet rasch mit leuchtender, rufsender Flamme.

Löst sich wenig in *Wasser*, leicht und in jeder Menge in wässrigen reinen und kohlensauren *Alkalien*, in wässrigen *alkalischen Erden* und in *Ammoniak*. — Die wässrige Lösung fällt *Bleizucker* erst nach Zusatz von Ammoniak flockig weifs (Cinacrol-Bleioxyd), *Bleiessig* sogleich, löslich im überschüssigen Bleiessig, sie färbt *salzsaures Eisenoxyd* blaugrün, empfindlich, nicht bei Gegenwart von Weingeist. Sie fällt aus *salpetersaurem Silberoxyd* blassgelbe Flocken und reducirt es beim Erhitzen. — Cinacrol löst sich in *Weingeist*, *Aether* und *Essigsäure*. Hirzel.

C. *Flüchtige brenzliche Oele.*

1. Bernsteinöl.

Anthon (1835). *Repert.* 54, 76.
Elsner. *J. pr. Chem.* 26, 101; *Pharm. Centr.* 1842, 454.
Pelletier u. Walter. *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 99; *J. pr. Chem.* 31, 114; *Pharm. Centralbl.* 1843, 910.
Döpping. *Ann. Pharm.* 54, 239; *N. Br. Arch.* 43, 147.
Marsson. *N. Br. Arch.* 62, 1; Ausz. *Pharm. Centralbl* 1850, 413.
Zeller. *Stud. über äther. Oele*, Landau 1850.

Huile de succin pyrogénée. Bernsteineupion.

Bildung. Das bei der trocknen Destillation von Bernstein übergehende brenzliche Oel besteht entweder ganz aus Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung des Terpenthinöls oder hält doch solche beigemengt. — Es wird durch Abscheiden von der gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäure und wiederholtes Rectificiren für sich, Martius (*Repert.* 12, 426), oder mit Wasser (*Pharm. Boruss. Ed.* VI), wobei aber nur wenig Oel übergeht, Marsson, oder über Glasstaub, dem wenig Chlorkalkbrei zugefügt ist, Schütz (*Repert.* 15, 274), in rectificirtes Bernsteinöl verwandelt. — Bernstein liefert 25 bis 31 Proc. rohes Oel. Bley u. Diesel (*N. Br. Arch.* 55, 171).

Darstellung des Kohlenwasserstoffs aus Bernsteinöl. 1. Bei der trocknen Destillation von Bernstein werden 2 verschiedene Oele erhalten, deren erstes unter Rothgluth, deren zweites bei dunkler Rothgluth übergeht. Beim Rectificiren geht das erste zwischen 110° und 260° über, das zweite zwischen 140 bis über 300°, während bei letzterem feste, erdwachsähnliche Substanz bleibt, ohne dass bei wiederholtem Rectificiren Producte von constantem Siedpunct erhalten werden. Beide Oele werden kaum oder nicht von Kalihydrat verändert, aber heftig von Vitriolöl angegriffen und dunkel gefärbt. Werden beide oft wiederholt mit Vitriolöl geschüttelt, abgehoben, für sich destillirt, wieder mit Vitriolöl geschüttelt und so fort, so wird aus beiden dasselbe dünnflüssige farblose Oel erhalten, das sich mit Vitriolöl nicht mehr färbt und zwischen 130 und 400° siedet. Dieses hat nach dem Rectificiren über Kalium und wasserfreier Phosphorsäure, oder auch über wasserfreier Phosphorsäure allein die unten angegebene Zusammensetzung und zwischen 130 und 175° übergegangen = 4,3 Dampfdichte, daher Pelletier u. Walter ihm die Formel $C^{18}H^{14}$ (Rechnung 4,23 Dampfdichte) beilegen. Pelletier u. Walter.

2. Wird Bernsteinöl mit Kalilauge geschüttelt, so gibt es an diese eine braunrothe Materie ab, dann an verdünnte Schwefelsäure nichts

mehr. Das mit Kalilauge, verdünnter Schwefelsäure und Stücken Kalihydrat behandelte Oel beginnt nach dem Stehen über Chlorcalcium bei 140° zu sieden, geht dann bei bis zu 170° und höher steigender Temperatur über, während dicker dunkler Rückstand bleibt. Der zwischen 160 und 170° übergegangene Theil ist Döpping's Oel a. Kalium entwickelt darin etwas Gas, wohl wegen etwas Wassergehalt; wird das Oel mit trocknem Aetzkalk 8 Tage in Berührung gelassen, dann rectificirt, so kocht es zwischen 170 und 190° und bildet dann Oel b. — Wird mit Kalihydrat gereinigtes Bernsteinöl mit mehreren Maaſs Vitriolöl vorsichtig und ohne Erhitzung gemischt, so sondert sich das Gemenge in der Ruhe in 2 Schichten, deren obere abgenommen und mit Wasser gewaschen (bei wiederholtem Behandeln mit Vitriolöl würde sie sich endlich ganz lösen), mit Aetzkali, dann mit Aetzkalk in Berührung gebracht und rectificirt, zum Theil bei 190—200° siedet (Oel c) und vom Oel a und b abweichenden Geruch, spec. Gew., Siedpunct und Lichtbrechungsvermögen besitzt. Zwischen 210 und 220° geht Oel d über, gelb und von Mohnöldicke, während gelber, nach dem Erkalten geruchloser und starrer Rückstand bleibt. Döpping.

3. Marsson erhielt das von Ihm untersuchte Oel durch Rectificiren von rohem Bernsteinöl, Entwässern und Entsäuern des Uebergegangenen mit gepulvertem Aetzkalk und Rectificiren, bis $^1/_8$ übergegangen war.

4. Zur Darstellung Seines Bernsteineupions (welches mit dem nach 1 und 2 erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch zu sein scheint) mengt Elsner rectificirtes Bernsteinöl allmählich unter Umschütteln und Vermeidung des Erwärmens mit 18 Maaſs Vitriolöl, nimmt die nach längerem Stehen sich abscheidende Schicht ab, wäscht sie mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt.

Eigenschaften. Wasserhelles oder blassgelbes, dünnflüssiges bis dickflüssiges Oel, ohne constanten Siedpunct und von wechselndem spec. Gew., je nach der Temperatur, bei welcher es übergegangen ist, das bei jedesmaligem Destilliren seinen Siedpunct theilweis verändert und Rückstand lässt (wesshalb auch seine Dampfdichte nicht bestimmbar ist, Döpping. Vergl. oben). Rohes Bernsteinöl ist gelb bis braunschwarz. Anthon. Spec. Gew. 0,87—0,93, Anthon, 0,91—0,936 bei 20° von Hees (*N. Br. Arch.* 61, 18), 0,85—0,89 Zeller, des rohen Oels 0,9003 und 0,9219 bei 15°, Marsson, des rectificirten 0,8795 bei 16°, des mit Wasser rectificirten 0,8841 bei 15°; flüchtigstes Destillat 0,8403, Bernsteineupion (VII, 302) 0,645 bei 19°, Elsner, bei 180—190° übergegangen 0,9928, Döpping, flüchtigstes Destillat 0,8798, späteres 0,9176, Marsson. — Siedpunct 130—260° und höher, des Bernsteineupions 280°, Elsner, 130 bis 370° und höher, Pelletier u. Walter, 160—166° und höher, Marsson, 140—170° und höher. Döpping. — Riecht und schmeckt eigenthümlich unangenehm, durchdringend. Bernsteineupion riecht nach reifem Obst. Elsner. Neutral. Döpping, Zeller.

			Pelletier u. Walter.
20 C	120	88,24	87,39 bis 89,19
16 H	16	11,76	11,30 „ 10,10
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	98,69 bis 99,29

	Döpping.				Marsson.
	Mittel.				Mittel.
	a.	b.	c.	d.	
C	87,03	87,97	87,48	87,32	86,67
H	11,54	11,53	12,06	11,98	11,70
	98,57	99,50	99,54	99,30	98,37

Elsner fand im rectificirten Bernsteinöl 84,0 Proc. C, 8,6 H und 7,4 O, im Bernsteineupion 84,55 Proc. C, 11,98 H und 3,47 O, daher Er letzterem die Formel $C^{32}H^{27}O$ oder $C^{35}H^{26}O$ beilegt. Döpping und Marsson halten seine Analysen für unrichtig. Pelletier's u. Walter's Formel $C^{18}H^{14}$ erfordert 88,53 Proc. C und 11,47 H, vergl. VII, 301.

Zersetzungen. 1. Beim *Destilliren* von Bernsteinöl, auch rectificirtem, bleibt dunkelbrauner, dickflüssiger Rückstand (Bernsteincolophon). Elsner, Döpping. — 2. *Brennt* beim Anzünden mit stark rufsender Flamme. Döpping. — Verschluckt, der *Luft* ausgesetzt, keinen Sauerstoff. Döpping. — 3. Rectificirtes Bernsteinöl färbt sich mit *Iod* ohne Erwärmung braun, Elsner, verharzt dabei theilweis. Zeller. Bernsteineupion löst Iod mit rothbrauner Farbe. Elsner. — Die flüchtigen Theile des rectificirten, noch nicht mit Vitriolöl behandelten Bernsteinöls werden mit *Chlor* vorübergehend blau, unter Hydrochlorentwicklung endlich dickflüssig, schwerer als Wasser, die schwerer flüchtigen kaum verändert. Pelletier u. Walter. — 4. Verschluckt wenig *Salzsäuregas*, wird dunkel, auf Wasserzusatz farblos. Döpping. Bernsteinöl verändert mit Salzsäuregas Farbe und Geruch, ohne künstlichen Campher zu bilden. Pelletier u. Walter. — 5. Nach 1 dargestelltes Bernsteinöl färbt *Vitriolöl* röthlich, bleibt aber selbst farblos. Pelletier u. Walter. Das nach 2 dargestellte Bernsteinöl löst sich bei oft wiederholtem Behandeln mit Vitriolöl jedesmal theilweis, endlich ganz. Döpping. Verhalten des rohen oder rectificirten, nicht mit Vitriolöl gereinigten Oels, vergl. VII, 301. — 6. Bernsteinöl nimmt mit *Salpetersäure* in Berührung Moschusgeruch an und verharzt. Marggraf (*Ann. Chim.* 73, 182). Das entstehende Harz ist der sogenannte künstliche Moschus. — Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. färbt Bernsteinöl kirschroth, dann braun, Anthon, solche von 1,28 spec. Gew. violett, Zeller, verdünntere gelbbraun. Döpping. Kalte rauchende Salpetersäure, oder heifse verdünnte liefert künstlichen Moschus. Foltz (*Repert.* 4, 226) u. A. Rauchende Salpetersäure färbt Bernsteineupion dunkelrothbraun, worauf Wasser nach einigen Stunden künstlichen Moschus fällt. Elsner. Vergl. über künstlichen Moschus namentlich Elsner, *J. pr. Chem.* 26, 97; Foltz, *Repert.* 4, 226; Marsson, *N. Br. Arch.* 62, 8. — Bei 14tägigem Kochen von rectificirtem Bernsteinöl mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wird saures Destillat erhalten, das Essigsäure, Metacetsäure und Buttersäure hält, während sich aus dem Rückstand weifsgelbes Harz ausscheidet, von dem Wasserzusatz noch mehr fällt. Marsson. Der Gegenwart dieser flüchtigen Säuren verdankt der künstliche Moschus theilweis seinen Geruch. Marsson. — 7. Rectificirtes Bernsteinöl und Bernsteineupion lassen *Kalium* unverändert. Elsner, Pelletier u. Walter. Auch wässriges Kali und Ammoniak verändern gereinigtes Bernsteinöl nicht.

Verbindungen. Löst sich in 30 Th. *Weingeist* von 0,855 spec. Gew. bei der Wärme der Hand, ebenso in 2 Th. Weingeist von 0,8 spec. Gew., Anthon, in 15 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. Zeller. — Die gesättigte Lösung scheidet beim Erkälten Oel ab, das sich beim Erwärmen wieder löst. Anthon. — Rohes Bernsteinöl tritt an Weingeist von 0,83 dunkelgelbes, balsamartiges, durchdringend riechendes Oel (75,33 C,

14,04 H, 10,63 O) ab, aus dem Rest zieht Aether durchsichtiges, knetbares Harz (78,60 C, 12,82 H, 8,58 O) und lässt gelben, krystallischen, ohne Flamme verbrennenden Rückstand (79,87 C, 14,92 H, 5,21 O). DRAPIEZ (*Schw.* 30, 119).

Löst sich leicht in *Aether*, ELSNER, DÖPPING, in 2 Th. Aether, ANTHON, in *flüchtigen* und *fetten Oelen*, ELSNER.

Bernsteinöl löst beim Erwärmen viel *Schwefel*, der beim Erkälten auskrystallisirt, reichlich *Federharz*, sehr wenig *Bernstein*. DÖPPING.

2. Brenzliches Birkenöl.

SOBRERO (1842). *N. J. Pharm.* 2, 207; *Ann. Pharm.* 44, 121. — *N. J. Pharm.* 3, 288.

Essence de bouleau.

Findet sich in dem durch trockne Destillation von Birkenrinde in Russland gewonnenen Theer. — Wird der Theer für sich destillirt, das auf dem wässrigen Destillat schwimmende saure Oel mit Kalilauge wiederholt behandelt und im Kohlensäurestrom rectificirt, so geht bei 156° farbloses Oel über von 0,847 spec. Gew., das 88,05 Proc. C und 11,95 H hält, also $C^{20}H^{16}$ (Rechnung 88,23 C, 11,77 H) ist, dem sich bei fortgesetzter Destillation und steigendem Siedpunct sauerstoffhaltige und kohle- und wasserstoffärmere Oele beimengen.

Das bei 156° übergegangene Oel erstarrt bei 16—17° theilweis, hat 4,975 Dampfdichte (Rechnung = 4,7144, vergl. VII, 231), riecht wie Terpenthinöl, jedoch schwächer und unangenehm. — Es nimmt an der Luft *Sauerstoff* auf und verharzt, gibt beim Destilliren mit *Salpetersäure* grünes, bei 100° unter Entfärbung harzige Flocken ausscheidendes Oel und 1—2 Procent Blausäure; färbt sich beim Destilliren mit einem Gemenge von 2 Maafs Salpetersäure und 8 Maafs Wasser gelblich, braun, verdickt sich und sinkt im Destillat unter. Verschluckt 32 Proc. *Salzsäuregas*, schwarz werdend, ohne jedoch künstlichen Campher zu bilden und löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

3. Kautschin.

HIMLY (1835). *Diss.*, Götting. 1835, 47; *Ann. Pharm.* 27, 41; *Ausz. Repert.* 60, 105.

Caoutchine. — Von HIMLY entdeckt und untersucht.

Vorkommen und Gewinnung. Im Kautschuköl, neben vielen andern Materien, HIMLY; vergl. unten. Man schüttelt durch gebrochene Destillation gewonnenes Kautschuköl von 140—280° Siedpunct wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser, dann nacheinander mit Kalilauge und mit Wasser und destillirt es mit Wasser mehrere Male. Das Uebergegangene wird nach dem Entwässern mit Chlorcalcium für sich rectificirt nnd dabei der zwischen 160 und 175° übergehende Theil aufgefangen, aus dem durch wiederholtes Rectificiren und Beseitigen der unter 166° und über 174° übergehenden Antheile zwischen 168 und 171° siedendes Kautschin erhalten wird. Durch oft wiederholtes fractionirtes Destilliren kann dieses auf 171° Siedpunct gebracht werden, oder man reinigt es, indem man durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in das erkältete und vorher über Chlorcalcium getrocknete Oel (wo es schwarzgrün wird), salzsaures Kautschin darstellt, dieses nach mehrtägigem Stehen vom Harz abgiefst, in absolutem Weingeist löst und mit Wasser fällt.

Das wiederum entwässerte salzsaure Kautschin wiederholt über Aetzkalk oder Baryt, dann über Kalium destillirt, so lange sich dieses noch färbt, liefert reines Kautschin.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig. Macht auf Papier Fettflecke, die, schwachen Geruch hinterlassend, bald verschwinden. Ist zwischen den Fingern rauh anzufühlen. Sehr schwach lichtbrechend. — Spec. Gew. 0,8423 bei 16°. Siedpunct 171°,5 bei 0,75 M. Druck. Erstarrt nicht bei —39°. Dampfdichte = 4,461. Leitet die Electricität sehr wenig. Riecht wie Apfelsinenöl, doch weniger angenehm, schmeckt eigenthümlich gewürzhaft, brennend, nicht bitter. Neutral.

			HIMLY.		Maafs.	Dampfdichte.
20 C	120	88,23	87,00	C-Dampf	20	8,3200
16 H	16	11,77	11,56	H-Gas	16	1,1088
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	98,56	Kautschindampf	2	9,4288
					1	4,7144

Zersetzungen. 1. Verflüchtigt sich zum Theil an der *Luft*, lässt einen durch *Sauerstoffaufnahme* erzeugten Rückstand; wird bei längerem Stehen an der Luft anhaltend bitter schmeckend und verwandelt sich schliefslich in gelbes, zähes, bitteres Harz (welches Stickstoff zu enthalten scheint). — In nicht fest verschlossenen, lufthaltigen Flaschen 1 Jahr lang aufbewahrtes Kautschin scheidet keine Krystalle ab, wird aber gelb, bitter schmeckend, in Weingeist und Aether weniger als vorher löslich; es entwickelt mit Kalium oft bis zum Aufkochen Gasblasen, entfärbt sich gröfstentheils beim Schütteln mit wässrigem Kali und gibt an dieses eine bittere Substanz ab. — *Wasserstoffsuperoxyd* verwandelt es in Harz. — 2. Färbt sich mit *Chlor* braun, erhitzt sich bis zur Entzündung, entwickelt Salzsäure und bildet Chlorkautschin. — 3. Entwickelt mit *Brom* unter Aufbrausen Hydrobrom, bleibt aber farblos und durchsichtig; entzieht wässrigen, weingeistigen und ätherischen Bromlösungen das Brom leicht, damit schwere Oeltropfen bildend. Mit $^1/_5$ Maafs Wasser vermischtes Kautschin macht die Farbe des Broms verschwinden, bis auf 100 Th. Kautschin 248 Th. Brom verbraucht sind. G. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 263, 365; *J. pr. Chem.* 61, 20). — 4. Färbt sich mit *Iod*, besonders beim Erhitzen, schwarzbraun, entwickelt, auf Iod getropft, Hydriod unter Aufkochen, aber ohne Entzündung; entzieht wässrigen, weingeistigen und ätherischen Iodlösungen das Iod, damit Iodkautschin bildend. Iodkautschin ist ein schwarzbraunes Oel, das beim Destilliren Hydriod entwickelt, sich beim Erhitzen mit Vitriolöl, Brom, Chlor, rauchender Salpetersäure oder Kali leicht zersetzt, sich kaum in Wasser, aber in Weingeist und Aether löst. Kautschin bildet beim Destilliren mit überschüssigem Iod farbloses, wohlriechendes Oel, dem ähnlich, welches durch Vitriolöl aus Kautschin erzeugt wird, und entwickelt zugleich viel Hydriod. — 5. Färbt sich mit *Stickoxyd* allmählich gelblich, mit *salpetriger Säure* gelb und grün und wird allmählich in ein sehr scharf und bitter schmeckendes, gelbes, in Weingeist und Aether lösliches Harz verwandelt. — 6. Wird von verdünnter *Salpetersäure* nicht verändert; färbt sich mit *concentrirter Salpetersäure* rosenroth, gelb, blau, dann plötzlich wieder gelb unter Entwicklung von Wärme, salpetriger Säure und Bildung eines gelben Harzes; *rauchende Salpetersäure* wirkt noch heftiger als concentrirte ein. — Das sich bildende gelbe Harz ist bei 0° spröde, bei mäfsigem Erwärmen zähe, fadenziehend, schmilzt bei stärkerem Erhitzen,

entwickelt, sich aufblähend, weifse, stark widrig riechende Nebel und verbrennt endlich mit Flamme, viel schwammige Kohle hinterlassend; entwickelt, mit Kali, Kalk oder Baryt destillirt, brenzlich riechendes Ammoniak; löst sich sehr leicht in wässrigem Kali, kohlensaurem Kali, Ammoniak, leicht in kaltem und heifsem Weingeist, aus letzterer Lösung sich durch Wasserzusatz als gelbes Pulver ausscheidend; liefert bei wiederholtem Destilliren mit rauchender Salpetersäure Kleesäure. — 7. Erhitzt sich allmählich mit *concentrirter wässriger Chlorsäure*, Chlorkautschin und Ueberchlorsäure bildend. — 8. Wird von *Iodsäure* zersetzt. — 9. Bildet, mit *Chromsäurekrystallen* gekocht, gelbes Harz. — 10. Entwickelt, wenn es auf *Vitriolöl* getropft wird, unter Erhitzen schweflige Säure und bildet eine braune, schmierige Säure, welche mit kohlensaurem Baryt ein lösliches Barytsalz liefert, das, mit schwefelsauren Salzen zersetzt, in Wasser lösliche, nicht krystallische Salze bildet. — Färbt sich mit Vitriolöl rothbraun bis schwarz, wird dickflüssig, entwickelt schweflige Säure und scheidet nach 24stündigem Stehen farbloses, aufschwimmendes Oel ab, welches unreines Eupion zu sein scheint. — Dieses Oel, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert, hat 0,86 spec. Gew., siedet bei 203°, riecht dem Steinöl ähnlich, schmeckt gewürzhaft, ist unverändert flüchtig, neutral; wird nur von rauchender Salpetersäure zersetzt, verschluckt wenig Salzsäuregas, wird von Vitriolöl nur beim Kochen wenig verändert und ist in jeder Menge Weingeist löslich. — Die darunter befindliche dickflüssige, saure Schicht scheidet auf Zusatz von Wasser in der Ruhe ein auf dem sauren Wasser schwimmendes Oel ab. Dieses riecht vom Kautschin verschieden, gewürzhaft nach Rosmarin, löst sich in Weingeist, noch leichter in Aether, liefert beim Destilliren stark riechendes, in Weingeist und Aether leicht lösliches, durch rauchende Salpetersäure und heifses Vitriolöl zersetzbares Oel und ein Harz, welches sich aus seiner Aetherlösung durch Zusatz von Weingeist als gelbes, schon unter 100° schmelzendes, geruch- und geschmackloses Pulver abscheidet. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf Kautschin. — 11. Färbt sich, mit *Selensäure* von 2,23 spec. Gew. gekocht, braun unter allmählicher Zersetzung. — 12. Wird durch *Phosphorsäure* oder *phosphorige Säure* nicht zersetzt. — 13. Wird durch trocknes *Salzsäuregas* unter Wärmeentwicklung braun gefärbt und in salzsaures Kautschin verwandelt. — 14. Wird in ähnlicher Weise von *Hydrobrom* und *Hydriod* zersetzt. — 15. Färbt sich mit *Arseniksäure* gelb, beim Kochen schwarzen, in Wasser unlöslichen Rückstand hinterlassend. — 16. Entwickelt, mit *Kalium* destillirt, wenige Gasblasen, bedeckt dieses dabei nach längerer Zeit mit gelber Haut, bleibt dann unverändert; bleibt ebenso unverändert durch *Natrium, Kali, Natron, Baryt, Kalk.* — 17. Verwandelt *Kupferoxyd* beim Kochen in Oxydul, *übermangansaures Kali* beim Kochen in Mangansuperoxyd; wirkt nicht desoxydirend, selbst nicht beim Kochen auf *Bleioxyd, Mennige, Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd, chromsaures Kali.* — 18. Entwickelt beim Erhitzen mit *Dreifach-Chlorgold* und *Zweifach-Chlorplatin* Salzsäure und bildet Chlorkautschin. — 19. Färbt sich mit *Dreifach-Chlorantimon* gelb, beim Kochen dunkelbraungrün, bildet unreines salzsaures Kautschin. Ebenso entsteht beim Kochen mit *Sublimat*, nicht mit Calomel, unreines salzsaures Kautschin. — 20. Bildet mit *Eisenchlorid* ein schwarzbraunes Gemenge.

Verbindungen. Verschluckt in 14 Tagen 45 Maafs *Sauerstoff*, ohne gesättigt zu sein, in 3 Wochen bei 20° 2 Maafs *Wasserstoff.*

Löst sich in 2000 Th. Wasser. — Kautschin löst in der Kälte wenig, beim Erwärmen mehr Wasser, das sich beim Erkalten wieder abscheidet.

— Es lässt sich entwässern durch Schütteln mit Chlorcalcium, aber nicht durch Destilliren damit.

Verschluckt nicht *Kohlenoxyd, Sumpfgas, Vinegas,* dagegen 11 Maafs *Kohlensäure.* — Mit Kohlensäure gesättigtes Kautschin verschluckt Sauerstoff und entwickelt in 3 Wochen 6 Maafs Kohlensäure.

Löst in der Kälte wenig, in der Hitze mehr *Phosphor.* — Die heifse, im Dunkeln leuchtende Lösung scheidet den Phosphor beim Erkalten anfangs in geschmolzenen Kügelchen, zuletzt in kleinen Rhombendodecaedern gröfstentheils aus. — Löst in der Kälte wenig, in der Hitze 1/2 Th. *Schwefel.* — Die heifse Lösung scheidet beim Erkalten feine glänzende Nadeln, zuletzt Oktaeder aus, und hält noch mehr Schwefel gelöst, als Kautschin beim Schütteln mit Schwefel in der Kälte aufzunehmen vermag. — Verschluckt *Hydrothion* nicht, aber löst *Schwefelkohlenstoff* nach jedem Verhältniss. — *Selen* und *selenige Säure* lösen sich nicht in Kautschin.

Mit Salzsäure. — *Salzsaures Kautschin. Monochlorhydrate de caoutchine liquide.* GERHARDT. — Man sättigt durch Eis abgekühltes Kautschin vollständig mit trocknem *Salzsäuregas*, und schüttelt die dunkelbraune, nur in dünnen Schichten durchsichtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit mit Wasser, um freie Salzsäure zu entfernen.

Braun; spec. Gew. 0,95 bei 15°; erstarrt nicht bei 39°. Riecht stark, aber widrig gewürzhaft, dem Thymian ähnlich, andauernd; schmeckt milde, aber widrig.

			HIMLY.
20 C	120	69,6	70,08
17 H	17	9,9	9,67
Cl	35,5	20,5	20,30
$C^{20}H^{16},HCl$	172,5	100,0	100,05

Verbrennt beim *Entzünden* mit stark rufsender rother, grüngesäumter Flamme. — Entwickelt beim *Destilliren* Salzsäuregas. — Verliert durch *Chlor* und *Brom* Salzsäuregas und verwandelt sich in Chlor- oder Bromkautschin. — Wird durch *Vitriolöl* zersetzt unter Entwicklung von Salzsäure. — Wird durch *wässriges Kali* oder *Natron* nicht zersetzt, gibt aber beim Destilliren über Stücke Kali, Natron, Kalk und Baryt an diese seine Salzsäure ab.

Löst sich in absolutem Weingeist, Aether und Essigvinester; die Lösungen scheiden durch Zusatz von schwachem Weingeist oder Wasser alles salzsaure Kautschin aus.

Mit *Hydrobrom* gibt Kautschin eine dem salzsauren Kautschin entsprechende Verbindung; mit *Hydriod* ebenfalls, jedoch nicht leicht.

Kautschin löst in der Kälte wenig *Iodschwefel;* die Lösung entwickelt beim Kochen Hydrothion und lässt schwarzen, dicken Rückstand. — Löst wenig *Iodphosphor;* die braune Lösung wird durch Zusatz von Wasser entfärbt. — Entzieht wässrigem *Bromiod* alles Bromiod, braungrünen Balsam bildend, in dem durch metallisches Silber weder Brom noch Iod zu erkennen ist. — Löst nicht in der Kälte, dagegen beim Erwärmen *Iodquecksilber* mit gelber Farbe, die Lösung scheidet beim Erkalten fast alles Iodquecksilber in gelben, später wieder roth werdenden Schuppen aus.

Verschluckt in 5 Wochen 5 Maafs *Stickstoff*, wenig *Stickoxydul*, färbt sich mit *Stickoxyd* nach einiger Zeit gelblich. — Verschlucht 3 Maafs *Ammoniakgas.* — Verbindet sich nicht mit wässrigem Ammoniak. — Verschluckt nicht *Cyangas*, dagegen *Blausäuregas* und fast jede Menge *Chlorcyan.*

Löst in der Hitze nur wenig *Iodkohlenstoff* und scheidet ihn beim Erkalten in glänzenden Blättern aus. — Mit Iodkohlenstoff gekocht, wird das Kautschin gebräunt. — Löst leicht *Chlorkohlenstoff*, *Chlorschwefel*, *Chlorphosphor*. — Mischt sich mit *Xanthogensäure* nach jedem Verhältniss.

Löst sich etwas in concentrirter *Ameisensäure* und *Eisessig*. — Die heifs bereiteten Lösungen scheiden beim Erkalten fast alles gelöste Kautschin, Ameisensäure und Essigsäure enthaltend, aus. — Löst sehr wenig *Aepfelsäure*, gar keine *Kleesäure*, *Citronen-* und *Weinsäure*. — Bei längerem Kochen erzeugen alle diese Säuren mit Kautschin klebrige, braune Materie. — Löst besonders beim Erwärmen reichlich *Benzoesäure*, die beim Erkalten der Lösung sich theilweis krystallisch ausscheidet. — Löst nicht *Gerbsäure*, *Schleimsäure*, *Bernsteinsäure*.

Kautschin löst sich in jeder Menge *absolutem Weingeist*, *Aether*, *Essigvinester*, nicht in *Chlorvinafer*. Aus weingeistiger Lösung scheidet sich durch Zusatz von schwachem Weingeist das Kautschin theilweis, von Wasser vollständig aus; aus ätherischer Lösung scheidet Wasser erst nach vorherigem Zusatz von Weingeist Kautschin aus. Die weingeistige Lösung brennt angezündet mit glänzend weifser Flamme und bei richtigem Verhältniss ohne zu rufsen.

Löst sich in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. — Kautschin löst wenig *Cetin*, reichlich *Cholesterin*, *Paraffin*, *Stearinsäure*; *gemeinen Campher* bei Mittelwärme reichlich, beim Kochen nach jedem Verhältniss, ihn beim Erkalten theilweise ausscheidend. — Löst bei längerem Stehen oder Kochen *Drachenblut*, die meisten *Harze*, *Bernstein* und *Copal* nach Zusatz von *absolutem Weingeist*, *Copaivabalsam*, gröfstentheils *Perubalsam*. — Macht *Kautschuck* aufquellen, löst es beim Kochen, die Lösung gibt, in dünnen Schichten verdunstet, sehr lange klebrig bleibendes Kautschuck, das seine Klebkraft erst beim Kochen mit Wasser verliert. — Je mehr Eupion das Kautschin noch enthält, desto besser löst es Kautschuck.

Kautschin löst *Chinin* und *Narcotin*, schwieriger *Cinchonin* und *Morphin*, gar nicht *Salicin* und *Brucin*. Himly.

Anhang zu Kautschin.

Chlorkautschin.

Himly (1835). *Dissertation*. Götting. 1835, 79.

Chlorocaoutchine. — Bildet sich beim Einwirken von Chlor auf Kautschin; beim Kochen des Kautschins mit Chlorgold oder Chlorplatin.

Darstellung. Man leitet trocknes Chlorgas in einen Kolben, auf dessen Boden sich Kautschin befindet, lässt die Chlorentwicklungsröhren jedoch nicht ins Kautschin reichen, sondern einige Linien über demselben münden, kühlt das Gemenge anfangs mit Eis ab, wäscht das vollständig mit Chlor gesättigte, anfangs braune, später farblose, dickflüssige, viel Salzsäure entwickelnde Oel mit sehr schwacher Sodalösung, dann mit Wasser und entwässert es schliefslich durch Trocknen über Vitriolöl.

Eigenschaften. Wasserhell, dickflüssig; spec. Gew. 1,433. — Wird beim Erkälten nicht krystallisch. Riecht eigenthümlich stark, ätherisch, schmeckt unerträglich, anhaltend, scharf brennend. Neutral.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Destilliren* heftig reizende Salzsäuredämpfe. — 2. Wird bei längerem Kochen mit *Vitriolöl* unter Salzsäureentwicklung verkohlt. — 3. Liefert beim Destilliren über *Kali*, *Kalk*, *Baryt* verschiedene ölige Producte.

Verbindungen. Löst sich in heifser *Salpetersäure* und heifsem *Vitriolöl*, beim Erkalten sich unverändert ausscheidend.

Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether* und ist aus weingeistiger Lösung durch Wasser fällbar.

Borneol oder Borneolalkohol.



$$C^{20}H^{18}O^{2} = C^{20}H^{16},2HO.$$

PELOUZE (1841). *Compt. rend.* 11, 365; *Ann. Pharm.* 40, 326; Ausz. *J. pr. Chem.* 22, 379; *J. Pharm.* 26, 645; *Repert.* 72, 364.

GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 286. *Ann. Pharm.* 45, 38; Ausz. *Compt. rend.* 14, 832; *J. pr. Chem.* 27, 124; ferner 28, 46.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 78; Ausz. *Compt. rend.* 47, 265; *Ann. Pharm.* 110, 267; *Chimie pure* 1, 64; *Ann. Pharm.* 112, 363.

Insbesondere für die Modification des Borneols:

JEANJEAN. *Compt. rend.* 42, 857; ferner 43, 103; *J. pr. Chem.* 69, 204; *Ann. Pharm.* 101, 94; *Chem. Centralbl.* 1856, 575 u. 672.

Oxyde de Bornène, LAURENT, *Camphol, Alcool campholique*, BERTHELOT. *Fester Borneocampher, Camphre solide de Bornéo; Baroscampher, Sumatracampher, Dryobalanopscampher; Camphora Sumatrana, C. borniensis, C. Malayana.* — *Capuhr Barruhs* der Eingeborenen.

Vorkommen und Bildung. 1. In den Höhlungen alter Stämme von *Dryobalanops Camphora Colebrooke*, eines auf Sumatra, besonders in der Provinz Baros wachsenden, spärlicher auf Borneo vorkommenden Baumes. DE VRIESE (*Nederlandsch Kruidkundig Archiff* 3, 1; *Hockers Jour. of Botany* 1852, 33 u. 68; Ausz. *Pharm. J. Trans.* 12, 22), V. KESSEL (*Wien. Acad. Ber.* 8, 418). — Wird aus den Spalten im Stamm umgehauener Bäume mit kleinen Hölzern oder Nägeln herausgekratzt. DE VRIESE. — Ist in den Höhlungen des Stammes meistens zugleich mit Campheröl (VII, 291) enthalten, findet sich krystallisch sublimirt in dem oberen Theil der Stammhöhlungen, wenn diese nicht ganz mit dem Oele erfüllt waren. MOTLEY (*Pharm. J. Trans.* 12, 300).

2. Baldrianöl enthält Borneol (und die VII, 290 angeführten Bestandtheile), welches beim Rectificiren der flüchtigsten Antheile über Kalihydrat zuweilen, aber nicht immer in den Hals der Retorte sublimirt, daher es zufällig aus dem Valeren durch Kalihydrat entstanden zu sein scheint, wie auch Borneol (VII, 290) beim Hinstellen von Valeren mit Kalilauge und Destilliren des Gemenges zuweilen reichlich, in anderen Fällen nur spärlich erhalten wird. GERHARDT. Die so erhaltenen Krystalle sind kein Borneol, sondern im Baldrianöl fertig gebildeter oder aus Valerol beim Destilliren entstehender Baldriancampher, $C^{24}H^{20}O^{2}$. PIERLOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 291). Hiergegen sprechen GERHARDT's Analysen, auch erhielten Er und ROCHLEDER mittelst Salpetersäure gemeinen Campher aus Baldrianöl, der wohl nur aus Borneol entstanden sein kann. KR.

3. *Aus gemeinem Campher.* Beim Erhitzen von gemeinem Campher mit weingeistigem Kali wird Borneol gebildet, entweder unter Sauerstoffentwicklung ($C^{20}H^{16}O^{2} + 2HO = C^{20}H^{18}O^{2} + 2O$), oder unter gleichzeitiger Bildung von Camphinsäure ($2C^{20}H^{16}O^{2} + 2HO = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{20}H^{16}O^{4}$), langsam bei 100°, rascher bei höherer Temperatur. BERTHELOT. Werden 2 Th. gemeiner Campher mit 1 Th. Kali- oder Natronhydrat und 5—6 Th. Weingeist im zugeschmolzenen Rohr 8 bis 10 Stunden im Oelbade auf 180 bis 200° (oder mehrere Wochen auf 100°) erhitzt, so scheidet Wasser aus dem Product Oel und festes Gemenge von Borneol mit gemeinem Campher, von

welchem Gemenge das abgehobene und abfiltrirte Oel bei gebrochener Destillation unter 230° noch mehr übergehen lässt, während später zähes Oel folgt und Rückstand bleibt. Dieses Gemenge lässt sich durch Auspressen und Sublimiren von Oel reinigen, und hält dann etwa 10 Proc. gemeinen Campher mit 90 Proc. Borneol. Soll ersterer entfernt werden, so erhitzt man das Gemenge mit 2 Th. Stearinsäure mehrere Stunden auf 200° (oder mehrere Tage auf 160 bis 180°), wodurch der gemeine Campher verflüchtigt wird, zerlegt das rückständige stearinsaure Borneol durch Erhitzen mit $^1/_2$ Th. fein gepulvertem Natronkalk bei 120° und sammelt das unter Zurückbleiben von stearinsaurem Kalk in den Retortenhals sublimirende Borneol, das etwa $^1/_{20}$ vom angewandten Campher beträgt.

Eigenschaften. Weifse, durchsichtige, leicht zerreibliche, kleine Krystalle, PELOUZE, GERHARDT, BERTHELOT, 6seitige, rhomboedrische Säulen, PELOUZE. — Natürliches Borneol bildet kleine ovale und runde oder platte weifse, dünne, $^1/_4$ Zoll im Durchmesser haltende Stücke, mit sehr kleinen, schmutzigweifsen Körnchen gemengt. v. KESSEL. — Leichter als Wasser. PELOUZE. — Nach CHRISTISON schwerer als Wasser (*N. Br. Arch.* 48, 32). Schmilzt bei 198°, PELOUZE, weniger leicht als gemeiner Campher. GERHARDT. — Siedet unzersetzt bei 212°, PELOUZE, wenig unter 220°. BERTHELOT. — Weniger flüchtig als gemeiner Campher, GERHARDT, MOTLEY, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet nicht weit von seinem Schmelzpunct entfernt. BERTHELOT. — Rotationsvermögen des natürlich vorkommenden Borneols 33°,4 rechts, BIOT (*Compt. rend.* 11, 370), des künstlich erzeugten 44°,9 rechts. BERTHELOT. — Borneol, aus von Bernsteinöl gewonnenem Campher bereitet, zeigt 10mal schwächeres Rotationsvermögen rechts als künstliches Borneol. BERTHELOT. — Riecht nach gemeinem Campher und zugleich nach Pfeffer, PELOUZE, GERHARDT, BERTHELOT, angenehmer, MOTLEY; schmeckt brennend, wie flüchtiges Oel. PELOUZE.

			GERHARDT. Mittel.	BERTHELOT.
20 C	120	77,92	77,69	77,6
18 H	18	11,69	11,85	11,6
2 O	16	10,39	10,46	10,8
$C^{20}H^{18}O^2$	154	100,00	100,00	100,0

GERHARDT untersuchte aus Baldrianöl, BERTHELOT aus gemeinem Campher erhaltenes Borneol. — Verhält sich zu gemeinem Campher wie Weingeist zu Aldehyd. GERHARDT, BERTHELOT.

Zersetzungen. 1. Wird durch Erhitzen mit mäfsig *concentrirter Salpetersäure* unter Entwicklung rother Dämpfe in ein auf der Säure schwimmendes Oel verwandelt, aus dem Wasser gemeinen Campher abscheidet. Gleiche Zersetzung findet langsam in der Kälte, schneller und heftig mit concentrirter Salpetersäure statt. ($C^{20}H^{18}O^2 = 2H + C^{20}H^{16}O^2$). PELOUZE, BERTHELOT. — 2. Zerlegt sich beim Destilliren mit *wasserfreier Phosphorsäure* in Wasser und einen Kohlenwasserstoff, $C^{20}H^{16}$, PELOUZE, der nach GERHARDT identisch mit Seinem Borneen und dem von PELOUZE ist. (Vergl. VII, 290). — 3. Bildet beim Erhitzen mit wässriger concentrirter *Salzsäure* salzsaures Borneol. Schwach erwärmtes Borneol oder kaltes weingeistiges verschlucken nur wenig Salzsäuregas. BERTHELOT. — 4. Bildet bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei 200° mit *Benzoesäure* benzoesaures Borneol, mit *Stearinsäure* stearinsaures Borneol. BERTHELOT.

Borneol löst sich wenig, Pelouze, nicht in *Wasser*. Berthelot. — Es löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Pelouze, Berthelot. — Aus einer Lösung von 2 Th. Borneol in 10 Th. absolutem Weingeist scheiden 100 Th. Wasser nach 3tägigem Stehen 1,2 Th. Borneol ab und beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether nimmt dieser noch 0,6 Th. Borneol auf. Berthelot.

Mit Borneol isomere Verbindungen.

1. Links-Borneol.

Findet sich in dem durch Gährung von Krappzucker gewonnenen Weingeist und wird durch Sammeln der beim Stehen herauskrystallisirenden Blättchen und bei der nach VII, 292 geleiteten gebrochenen Destillation erhalten. Zwischen Fliefspapier zu pressen, dann durch Waschen mit viel Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether zu reinigen. Jeanjean. — Scheint aus dem Borneen des Krappfuselöls (VII, 292) entstanden zu sein. Jeanjean.

Eigenschaften. Dem Borneol ähnliche Krystallblättchen, oder weifses, nach Pfeffer und gemeinem Campher riechendes Pulver, das polarisirtes Licht ebensoweit nach links ablenkt, als gemeines Borneol nach rechts.

		Jeanjean. Mittel.
20 C	77,92	77,76
18 H	11,69	12,05
2 O	10,39	10,19
$C^{20}H^{18}O^{2}$	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Links-Borneol wird durch siedende *Salpetersäure* in linksdrehenden, dem gewöhnlichen Campher isomeren Campher verwandelt. — 2. Liefert beim Destilliren mit *wasserfreier Phosphorsäure* oder *Chlorzink* einen an Citronen- und Bergamottöl erinnernden Kohlenwasserstoff. Jeanjean. (Vergl. Valeren VII, 290.)

Verbindungen. Wenig löslich in *Wasser*. — Rotirt, auf Wasser geworfen, wie Campher. — Löst sich leicht in *Essigsäure*, in *Weingeist* und *Aether*. Jeanjean.

2. Cajeputöl.

Pfaff. *System der Mat. med.*
Leverköhn. *Repert.* 34, 129.
Schönfelder. *Repert.* 36, 132.
Guibourt. *J. chim. méd.* 7, 586; *Repert.* 39, 261.
Döbereiner. *Schw.* 63, 484.
Blanchet. *Ann. Pharm.* 7, 161.
Stickel. *Ann. Pharm.* 19, 214.
Zeller. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence de cajeput; Oleum cajeputi.

Vorkommen. In den Blättern (auch Blüthenspitzen, Lesson) von *Melaleuca trinervis*, *M. leucadendron Dec.*, *M. Cajeputi Boab.*

Gewinnung. Man destillirt die Blätter (nachdem sie eine Nacht über fest in Säcke eingedrückt sich erhitzt haben, Rumph) mit Wasser. — Das mit dem

Oel übergehende Wasser röthet Lackmus. SCHÖNFELDER. — Aus den Blättern von *Melaleuca hypericifolia* erhielt STICKEL beim Destilliren mit Wasser 0,4 Proc. Cajeputöl.

Eigenschaften. Blassgrün, GÄRTNER, BLANCHET, STICKEL, grasgrün, DÖBEREINER, grünlichgelb bis blassgrün, ZELLER; vergl. unten. — mit Wasser rectificirt die ersten $^3/_4$ wasserhell, das letzte $^1/_4$ grün, SCHÖNFELDER, die ersten $^7/_8$ wasserhell, das letzte $^1/_8$ blass- bis dunkel-olivengrün, GUIBOURT, wasserhell, DÖBEREINER, BLANCHET, — mit Thierkohle geschüttelt, wasserhell, VASMER (*Br. Arch.* 37, 248) —; durchsichtig, DÖBEREINER, BLANCHET, STICKEL, dünnflüssig, PFAFF. Spec. Gew. 0,978 bei 9°, GÄRTNER, 0,915, SCHÖNFELDER, 0,9492 bei 18°, DÖBEREINER, 0,9274 bei 25°, BLANCHET, 0,916—0,919 bei 18°, 0,913 bei 24° GUIBOURT, 0,91—0,94, ZELLER, mit Wasser rectificirt erstes Destillat 0,907, SCHÖNFELDER, 0,897, LEVERKÖHN, 0,9196, bei 25° BLANCHET, letztes 0,917, SCHÖNFELDER, 0,92, LEVERKÖHN. Siedpunct 175°, BLANCHET. — Erstes Destillat 173, letztes 175°, BLANCHET, flüchtigstes nahe bei 100°. DÖBEREINER. — Riecht durchdringend campherartig, PFAFF, gewürzhaft, rectificirt schwächer. BLANCHET. — Cajeputöl von Amboina riecht terpenthin-, campher-, pfefferminz-, rosenartig, von Paris bezogen, rauten- und rosmarinartig; riecht mit Wasser rectificirt durchdringend, mehr terpenthinartig als sauer, letzteres Destillat weniger durchdringend, mehr nach Rosen- und Aloeholz. GUIBOURT. — Schmeckt brennend, PFAFF, erwärmend. BLANCHET. — Neutral gegen Lackmus. SCHÖNFELDER. ZELLER.

			BLANCHET.
20 C	129	77,92	78,00
18 H	18	11,69	11,48
2 O	16	10,39	10,52
$C^{20}H^{18}O^2$	154	100,00	100,00

Besteht aus 2 flüchtigen Oelen, LEVERKÖHN, aus gleichen Atomen Dadyl (VII, 231) und Wasser = $C^{10}H^8,HO$. BLANCHET. — Käufliches Cajeputöl enthält in der Regel Kupfer gelöst, wodurch seine ursprüngliche grüne Farbe vermehrt wird, STICKEL, denn es findet sich auch ohne Kupfergehalt grünlich gefärbt. GUIBOURT. — Das Kupfer, welches beim Versenden in kupfernen Flaschen in das Oel gelangt, lässt sich nach DÖBEREINER nicht immer in demselben durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak an dessen blauer Färbung erkennen, wird auch nicht leicht durch Kalium, Eisen oder Zink daraus niedergeschlagen, sondern besser durch den electrischen Strom erkannt. Legt man in mit Wasser gemengtes Cajeputöl die Poldrähte einer Volta-Säule, so bedeckt sich bei einem Kupfergehalt des Oels der Draht des + Pols mit Kupferoxyd, der Draht des — Pols entwickelt Wasserstoff; bei Zusatz von wässrigem Ammoniak wird an beiden Polen Gas entwickelt, am — Pol bilden sich aufserdem Flocken von Kupfer und das Oel wird gelb. — Das gelöste Kupfer lässt sich beim Schütteln des Oels mit wässrigem Blutlaugensalz an dem rothen Niederschlag von Cyaneisenkupfer erkennen. GUIBOURT. — Kupfer lässt sich aus dem Oel entfernen durch Destilliren, da es nur in das letztere Destillat übergeht, SCHÖNFELDER u. A., durch Schütteln mit Thierkohle, VASMER (*Br. Arch.* 37, 248). — Ein Pariser Cajeputöl enthielt nach GUIBOURT 0,022 Proc. Kupfer.

Zersetzungen. 1. Rohes Cajeputöl gibt beim *Erhitzen* farbloses Destillat und lässt Ammoniak blau färbendes, beim Entzünden vollständig verbrennendes Harz, BLANCHET, mit Wasser destillirt, dunkelgrüne, nach Aloeholz oder Elemi riechende, syrupdicke Masse, die fast so schwer wie Wasser ist. GUIBOURT. — 2. Löst *Iod* ohne Ex-

plosion, BLANCHET, wenig gelbrothe Dämpfe und wenig Wärme entwickelnd; rectificirtes Oel bildet mit Iod grünlichbraunes, in trockne bröckliche Masse übergehendes Gerinnsel. ZELLER. — 3. Färbt sich, mit gleichviel *Salpetersäure* gemengt, braun bis schwarzbraun, ohne seinen Geruch zu verlieren, BONASTRE (*J. Pharm.* 11, 129), bläulichroth unter heftiger Gasentwicklung beim Erwärmen, ZELLER, unter Prasseln weiches, gelbes Harz bildend, HASSE (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422). — Salpetersäure wirkt nicht auf Cajeputöl. BLANCHET. — 4. Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* gelb, BLANCHET, orange, dann carminroth unter Entwicklung schwefliger Säure, DÖBEREINER, braunroth, allmählich schwarzbraun werdenden Balsam bildend. PFAFF. — 5. Verschluckt *Salzsäuregas*, sich blau, violett, zuletzt amethystroth färbend. — Durch Salzsäuregas amethystroth gefärbtes Cajeputöl wird an feuchter Luft violett, scheidet mit Weingeist vermengt, schweres Oel ab und wird schmutzig gelb. DÖBEREINER. — 6. *Kalium* entzieht dem Cajeputöl Sauerstoff, ohne es zu bräunen. BLANCHET. — Es wirkt nicht stärker auf Cajeputöl, wie auf Terpenthinöl ein; die anfänglich schwache Gasentwicklung lässt bald nach. DÖBEREINER. — 7. Grünes Cajeputöl wird durch wässriges *Ammoniak* gelb, DÖBEREINER, zuweilen ganz farblos, GUIBOURT, während auch das Ammoniak farblos bleibt, DÖBEREINER, oder grünlichblau bis blau wird (bei Kupfergehalt des Oels?). GUIBOURT. — 8. Wird, mit wässrigem *Blutlaugensalz* geschüttelt, entfärbt oder grünlichgelb, rothes Pulver (bei Kupfergehalt?) abscheidend. GUIBOURT. — 9. Gibt, mit *Nitroprussidkupfer* gekocht, schwarzen Niederschlag und färbt sich braun. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57). — 10. Löst bei anhaltendem Schütteln $^1/_{12}$ *Sublimat* unter Abscheidung von Calomel sich blaubraun, später immer dunkler färbend. SIMON (*Pogg.* 37, 557). — 11. Löst *Kupfer* beim Aufbewahren in kupfernen Gefäfsen und wird grün. GUIBOURT.

Löst sich leicht in *Weingeist*. GUIBOURT. ZELLER.

3. Corianderöl.

TROMMSDORFF. *N. Br. Arch.* 2, 114.
KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 9, 313; *J. pr. Chem.* 58, 226; Ausz. *Ann. Pharm.* 84, 351; *Chem. Centralbl.* 1852, 746; *N. J. Pharm.* 23, 479.

Vorkommen und Gewinnung. Im Coriander, den Früchten von *Coriandrum sativum L.* Man destillirt die zerstofsenen Früchte mit Wasser.

Eigenschaften. Farbloses, TROMMSDORFF, blassgelbliches Oel, KAWALIER. Spec. Gew. 0,859, TROMMSDORFF, 0,871 bei 14°, KAWALIER. Siedpunct 150° (aber nicht constant). KAWALIER. — Riecht dem Coriander ähnlich, aber angenehmer, schmeckt gewürzhaft, nicht brennend, TROMMSDORFF, dem Coriander ähnlich. KAWALIER. Neutral. TROMMSDORFF.

			KAWALIER.			
			a.	b.	c.	d.
20 C	120	77,92	77,82	77,73	85,67	85,47
18 H	18	11,69	11,67	11,63	11,58	11,59
2 O	16	10,39	10,51	10,64	2,75	2,94
$C^{20}H^{18}O^2$	154	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a. rectificirtes, über Chlorcalcium getrocknetes Oel, b. dessen flüchtigstes Product; beide nach KAWALIER dem flüssigen Terpenthincampher isomer. — c. flüchtigstes Product eines nur mit Chlorcalcium entwässerten, nicht bis zum

Sieden erhitzten Oeles, d. das bei 230° davon abdestillirte Oel; beide nach KAWALIER nach der Formel $C^{80}H^{66}O^2=4(C^{20}H^{16})+2HO$ oder $2(C^{20}H^{16})+2(C^{20}H^{16},HO)$ zusammengesetzt.

Zersetzungen. 1. Explodirt mit *Iod* lebhaft. TROMMSDORFF. — 2. Bildet mit 2 Th. *rauchender Salpetersäure* gelbes, HASSE (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422), grünliches, eigenthümlich riechendes Harz und erhitzt sich heftig. TROMMSDORFF. — 3. Gibt, mit *Vitriolöl* gemengt, safrangelbe, allmählich dunkelrothe, zuletzt braunrothe Flüssigkeit, die beim Erhitzen rasch verkohlt. TROMMSDORFF. — 4. Wiederholt über *wasserfreier Phosphorsäure* destillirt, verwandelt es sich in gelbliches, widerlich riechendes, dem Terpenthinöl isomeres Oel (88,28 Proc. C und 11,78 H haltend). KAWALIER.

Verbindungen. Mit Salzsäure. $C^{40}H^{35}Cl^2O$, KAWALIER. — Man leitet trocknes Salzsäuregas in mit Eis erkältetes Corianderöl, wäscht das nach dem Sättigen flüssig bleibende Oel mit wässriger Soda, dann mit Wasser und entwässert es durch Schütteln mit Chlorcalcium. KAWALIER.

Berechnung nach KAWALIER.			KAWALIER.
40 C	240	67,81	67,51
35 H	35	9,89	10,00
2 Cl	71	20,04	20,40
O	8	2,26	2,09
$(C^{20}H^{16},HO+HCl)+(C^{20}H^{16},HCl)$	354	100,00	100,00

Corianderöl löst sich leicht und reichlich in *Eisessig, Weingeist, Aether* und *fetten Oelen.* TROMMSDORFF.

4. Osmitesöl.

v. GORUP-BESANEZ (1854). *Ann. Pharm.* 89, 214; Ausz. *J. pr. Chem.* 61, 513; *Chem. Centralbl.* 1854, 299.

Essence d'osmitopsis.

Vorkommen. In der *Osmitopsis asteriscoïdes,* einer südafricanischen Pflanze.

Eigenschaften Gelb oder schwach grünlich; bei 178—188° übergegangen, farblos, dünnflüssig, zwischen den Fingern rauh anzufühlen. Spec. Gew. 0,931 bei 16°,2; 0,921 bei 178—188° rectificirt. Siedpunct nicht constant, hauptsächlich zwischen 176—178°. Beginnt bei 130° schwach zu sieden, siedet regelmäfsig bei 176°, destillirt zu 2/3 Th. bei 178° rasch über. Erstarrt nicht beim Erkälten. Riecht durchdringend, unangenehm nach Campher und Cajeputöl, bei 178—188° rectificirt, feiner; schmeckt brennend, im Schlunde kratzend. Neutral.

			GORUP-BESANEZ.
20 C	120	77,92	77,36
18 H	18	11,69	11,53
2 O	16	10,39	11,11
$C^{20}H^{18}O^2$	154	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Rohes Oel lässt beim *Destilliren* schliefslich zwischen 188—206° gelbliches Destillat übergehen, dann sublimirt zwischen 207—208° Campher, während dunkles Harz bleibt. — 2. Bleibt mit *kalter Salpetersäure* unverändert, entwickelt mit heifser stürmisch Salpetergas. — 3. Färbt sich mit *Vitriolöl* braun. — 4. Entwickelt wenig Gas mit *Kalium* unter Oxydation desselben. —

5. Bildet, mit *weingeistigem Kali* destillirt, keinen Kohlenwasserstoff. — 6. Reducirt aus *ammoniakhaltigen Silberlösungen* nur bei längerem Kochen Metall. — 7. Löst *Iod* ohne Explosion.

Verbindungen. Löst sich nach allen Verhältnissen in *Aether* und *Weingeist*. Ist in Wasser fast unlöslich, ertheilt ihm jedoch unter Trübung den Geruch des Oels.

Campher (gemeiner Campher).



$C^{20}H^{16}O^2 = C^{20}H^{16},O^2.$

Hänel (1703). *Diss. de camph. Lugd. B.* 1703.
Demachy. *Dessen Laborant im Grossen* 1, 242.
Ferber. *Beiträge zur Mineralgeschichte* 1, 370.
Kosegarten. *Diss. de camphora etc.* Gött. 1785.
Bouillon Lagrange. *Crell. Ann.* 1799, 2, 301.
Saussure. *Ann. Chim. Phys.* 13, 275; *Schw.* 28, 389; ferner 29, 173; *N. Tr.* 5, 2, 112.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 48, 430; ferner 50, 225; *Pogg.* 26, 531; *Ann. Pharm.* 6, 259; *Schw.* 66, 89.
Liebig. *Pogg.* 20, 45; *Ann. Chim. Phys.* 47, 95.
Blanchet u. Sell. *Ann. Pharm.* 6, 304.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 63, 207; *Ann. Pharm.* 22, 135; *J. pr. Chem.* 11, 287. — *Compt. rend.* 10, 532; *J. pr. Chem.* 20, 498. — *Rev. scient.* 11, 263; *J. pr. Chem.* 28, 333. — *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 291. — *Compt. Chim.* 1845, 150. — *Compt. rend.* 20, 511. — *Rev. scient.* 19, 159.
Martius. *Ann. Pharm.* 25, 305; ferner 27, 44. — *N. Repert.* 1, 541.
Dumas u. Stass. *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 48; *Ann. Pharm.* 38, 184.
Delalande. *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 120; *J. pr. Chem.* 23, 387; *Ann. Pharm.* 38, 337.
Dutrochet. *Compt. rend.* 12, 2 u. 29 u. 126 u. 598.
Claus. *Petersb. Acad. Bull.* 9, 229; *Rev. scient.* 9, 181; *J. pr. Chem.* 25, 257; *N. Br. Arch.* 30, 170.
Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 282; *J. pr. Chem.* 28, 46; *Ann. Pharm.* 45, 34.
Rochleder. *Ann. Pharm.* 44, 1 u. 3 u. 9.
Döpping. *Ann. Pharm.* 49, 353.
Bineau. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 337; *J. pr. Chem.* 46, 296; *Ann. Pharm.* 78, 276; Ausz. *Repert.* 110, 176; *Pharm. Centralbl.* 1849, 56; *Compt. rend.* 27, 184.
Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 78; Ausz. *Compt. rend.* 47, 266; *Ann. Pharm.* 110, 367.

Insbesondere für Modificationen des Camphers:

Dessaignes u. Chautard. *N. J. Pharm.* 13, 241; *J. pr. Chem.* 45, 45; Ausz. *Ann. Pharm.* 68, 342.
Chautard. *Compt. rend.* 37, 166; *N. J. Pharm.* 24, 168; *J. pr. Chem.* 60, 139; *Pogg.* 90, 622; Ausz. *Chem. Centralbl.* 1853, 636; *N. Br. Arch.* 76, 168.
Jeanjean. *Compt. rend.* 42, 857; ferner 43, 103; *Inst.* 1856, 176 u. 260; *J. pr. Chem.* 69, 204; *Ann. Pharm.* 101, 94; *Chem. Centralbl.* 1856, 575 u. 672.

Camphora, Camphre; Laurus Campher, Camphre droit; Kistencampher oder chinesischer oder *Formosa-Campher; Tubbencampher* oder *batavischer; holländischer, japanischer Campher. Oxyde de camphène.* Berthelot. *Aldehyde campholique.* Berthelot. — Den Griechen und Römern unbekannt; kam erst durch die Araber nach Europa; wurde zuerst von Aetius gegen Ende des 5. Jahrhunderts erwähnt, von Agricola (*de natura fossilis*) für Erdharz, von Andern für ein Harz oder Gummi eines Baumes gehalten.

Vorkommen. In allen Theilen des in China und Japan einheimischen Campherbaumes (*Laurus Camphora. L.*); wird an Ort und Stelle gewonnen durch Auskochen der zerkleinerten Theile des Laurus mit Wasser in Kesseln, die mit Binsen oder Reisstroh und mit irdenem Helm bedeckt sind, wobei roher Campher in das Stroh sublimirt, der (meistens in Europa) durch Sublimation für sich oder mit Kreide oder Kalk in raffinirten Campher verwandelt wird. — Im Treibhause gezogener Campherbaum lieferte ebenfalls Campher. GÖPPERT (*N. Br. Arch.* 20, 93).

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Borneol mit mäfsig starker Salpetersäure. PELOUZE (*Compt. rend.* 11, 365; *Ann. Pharm.* 40, 326; *J. Pharm.* 26, 645). Es bildet sich ein auf der Säure schwimmendes Oel, aus dem Wasser den Campher abscheidet. PELOUZE. — 2. Beim Einwirken von Platinmohr auf Camphen (VII, 256). BERTHELOT (*Compt. rend.* 47, 266). — 3. Beim Destilliren von Baldrianöl mit rauchender Salpetersäure nach ROCHLEDER, nicht nach PIERLOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 291). Vergl. VII, 309). — 4. Beim Eintropfen von Salveiöl in rauchende Salpetersäure bildet sich eine Lösung, aus der beim Destilliren mit Wasser gemeiner Campher sublimirt. ROCHLEDER. — 5. Beim Destilliren von Rainfarnöl mit 2fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure. PERSOZ (*Compt. rend.* 13, 433). VOHL (*N. Br. Arch.* 74, 16; *Pharm. Centr.* 1853, 319). — 6. Bei der Einwirkung von Chlorgas auf Sassafrasöl. FALTIN (*Ann. Pharm.* 87, 376). — 7. Beim Destilliren von Bernstein mit Salpetersäure wird gemeiner Campher gebildet, durch Neutralisiren des Destillats mit Kalilauge und Ausziehen mit Aether zu gewinnen. DÖPPING. — 8. Beim Erhitzen von Campheröl (VII, 291) mit Salpetersäure erhielt MACFARLANE gemeinen Campher. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 31, 72).

Eigenschaften. Weifse, durchscheinende, gewöhnlich krystallisch-körnige, zähe Masse aus Octaedern oder Octaedersegmenten bestehend. Durch langsames freiwilliges Sublimiren während dreier Jahre gebildet, vollkommen klare, 6seitige Tafeln, deren einige einen Durchmesser von 7—8 Millimeter bei einer Dicke von 2 Millimeter erreichen, gewöhnlich aber nur $^1/_4$ bis $^1/_2$ Millimeter dick. 3 und 1axiges System. Combination der Endfläche p (Fig. 133) mit der Pyramide r und der 6seitigen Säule s (Fig. 135). p : r = 118°9′, daraus folgt r : r an der Basis = 123°,42′. Doppelbrechend und zwar negativ. DESCLOIZEAUX. Lässt sich mit dem Nagel eindrücken, mit dem Messer schneiden, nicht für sich, wohl aber mit Weingeist befeuchtet pulvern, leicht zu kleinen, eckigen Stücken zerbröckeln. — Bildet dentritische Krystalle; Licht und Lösungsmittel haben auf seine Krystallform Einfluss. REINIGE (*N. Br. Arch.* 48, 307). — Eine Lösung von wenig Campher in einem Tropfen Weingeist, lässt, auf einer Glasplatte verdunstet, Krystalle, welche im polarisirten Lichte unter dem Microskope schön farbig erscheinen (Unterschied von künstlichem Campher), BAILEY (*Sill. Am. J. Mai.* 1851; *Chem. Centralbl.* 1851, 592). — Spec. Gew. 0,9887, BRISSON, 0,9968, NEWTON; 1,00 bei 0 bis 0°,6, 0,998 bei 6°,25, 0,992 bei 10 bis 12°,5. BRISSON (*N. Br. Arch.* 48, 327). — Schwimmt in kleinen Stückchen bei 15° auf Wasser, hat mit diesem gleiches specifisches Gewicht bei 6°,25 und schwimmt darauf wieder bei 11°. BRISSON. — Campher folgt bei der Temperatur, bei der das Wasser seine gröfste Dichtigkeit besitzt, nicht demselben Ausdehnungsgesetz wie Wasser, sondern zieht sich beim Erniedrigen der Temperatur fortwährend zu-

sammen. MUNCKE (*Repert.* 48, 246). — Schmilzt bei 150°, VENTURI, 175°, GAY-LUSSAC, 142°,2, THOMSON (*Ann. Phil.* 1820, 392); kocht bei 204°, GAY-LUSSAC, 204°,4, THOMSON, lässt sich unzersetzt sublimiren; verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. — Dampfdichte = 5,468. DUMAS. Dampfspannung bei 15°,5 = 0,004 Meter Quecksilberhöhe. — Rotationskraft 37°,4 rechts; sie nimmt ab bei zunehmender Verdünnung seiner Lösung. Bei zunehmender Verdünnung der Lösung von Campher in Essigsäure war die Rotationskraft 36°,2 bis 30°,6 rechts, in absolutem Weingeist 37°,28 bis 34°,23 rechts. BIOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 36, 257; *Compt. rend.* 35, 233; *Ann. Pharm.* 84, 160). — Die Rotationskraft des Camphers vergröfsert sich mit der Brechbarkeit der Lichtstrahlen mehr als die der meisten anderen Körper. ARNTSEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 417). — Nur der durch Wärme geschmolzene, nicht der feste, krystallisirte Campher wirkt auf polarisirtes Licht. DESCLOIZEAUX (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 220). Riecht eigenthümlich, gewürzhaft, durchdringend. Der Camphergeruch wird durch Zusatz von Moschus verdeckt, FLEISCHMANN (*Repert.* 104, 252; *Pharm. Centralbl.* 1850, 432); Campher verliert seinen Geruch vollständig beim Mengen mit *Asa foetida*, *Galbanum*, *Sagapen*, *Animé*, *Tolubalsam*; er verliert ihn theilweis, wenn er mit *Drachenblut*, *Olibanum*, *Mastix*, *Benzoë*, *Opoponax*, *Tacamahac*, *Gujac*, *Ammoniacgummi* gemengt ist; der Geruch des Camphers verschwindet nicht, wenn er mit *Jalappenharz*, *Gummigutt*, *Euphorbium*, *Bdellium*, *Bernstein*, *Myrrhe*, *Scammonium*, *Sandarach*, *Fichtenharz*, *Colophonium* und *Chinaharz* gemengt wird. PLANCHE (*N. Br. Arch.* 22, 107). — Luft- und lichtbeständig. Schmeckt erwärmend, bitter und brennend. — Kleine Stückchen Campher zeigen, auf Wasser geworfen, eine rotirende Bewegung. Als Ursache dieser Erscheinung sehen an: 1) Eine zwischen dem Campher und den Wänden des mit Wasser gefüllten Gefäfses stattfindende electrische Strömung, ROMIEU (*Mem. de l'Acad.* 1756). — 2) Ein riechendes, elastisches Fluidum, welches, die Camphertheilchen umgebend, die Einwirkung des Wassers und der Luft auf den Campher erschwert. PREVOST (*Ann. Chim.* 21, 255). — 3) Die Anziehung des Camphers für Luft und Wasser und gleichzeitige Lösung desselben in dem einen und dem anderen. FOURCROY. — 4) Die Expansion eines vom Campher dampfförmig ausströmenden, von der Wasseroberfläche angezogen werdenden und hier eine dünne Schicht bildenden Oeles, welche sich in Zurückstofsung aller auf dem Wasser schwimmenden fremden Stoffe äufsert. VENTURY (*Ann. Chim.* 21, 262), CORRADORY (*Ann. Chim.* 37, 38). — 5) Die Ausströmung des Camphers selbst in das Wasser und in die Luft. SERULLAS (*J. Phys.* 91, 172). — 6) Die Verdampfung des Camphers und seine gleichzeitige Lösung in den nächstliegenden Wassertheilchen. MATTEUCI (*Ann. Chim. Phys.* 53, 216). — 7) Die Anziehung des Wassers auf Campher und die Abstofsung des letzteren gegen das Wasser, zwei entgegengesetzte Directionen einer und derselben Kraft, welche in einer Curve wirkt, deren grofse Achse mit einem ihrer Enden mit den Nachbarkörpern correspondirt, von denen diese Kraft ausgeht. DUTROCHET.

			1. SAUSSURE.	2. GÖBEL.	3. THOMSON.	4. URE.	5. DUMAS.
20 C	120	78,94	74,38	74,67	73,8	77,38	78,03
16 H	16	10,53	10,67	11,24	14,4	11,14	10,39
2 O	16	10,53	14,61	14,09	11,8	11,48	11,58
$C^{20}H^{16}O^2$	152	100,00	99,66	100,00	100,0	100,00	100,00

	6. LIEBIG.	7. BLANCHET u. SELL.	8. LAURENT.	9. DUMAS u. STASS. a.	9. DUMAS u. STASS. b.	10. CLAUS.
C	81,76	78,33	77,93	78,91	79,04	79,59
H	9,74	10,61	10,53	10,65	10,55	10,52
O	8,50	11,06	11,54	10,44	10,41	9,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	11. Gerhardt.	12. Rochleder. a.	b.	13. Vohl.
C	78,3	78,84	79,15	81,05
H	10,8	10,40	10,37	10,96
O	10,9	10,76	10,48	7,99
	100,0	100,00	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,2300
H-Gas	16	1,1088
O-Gas	1	1,1093
Campherdampf	2	10,4481
	1	5,2240

1. enthält aufserdem 0,34 N; 2. *Schw.* 40, 356; 3. *Ann. of Phil.* 1820, 392; 4. *Phil. Trans.* 1822, 11; *Schw.* 39, 335; 11. aus Borneol von Baldrianöl; 12. a aus Baldrianöl, b aus Salveiöl; 13. aus Rainfarnöl erhalten.

Der Campher sollte nach Saussure aus der Vereinigung von 1 At. Kohlenoxyd und 5 At. Oelgas entstanden sein, nach Liebig's erster Analyse der Formel $C^{12}H^9O$, nach Dumas der Formel $C^{10}H^8O$ entsprechen und aus 1 Maafs Camphogène und ½ Maafs Sauerstoff bestehen, während Blanchet u. Sell darin ein Multiplum des Radicals C^4H^3 mit Sauerstoff verbunden annahmen. Gemeiner Campher verhält sich zum Borneol, wie Aldehyd zum Weingeist. Berthelot.

Zersetzungen. 1. Beim Durchleiten durch eine *glühende* Glas- oder Porzellanröhre liefert Campherdampf brennbares, mit 2 Maafs Sauerstoff zu 1,45 Maafs Kohlensäure verpuffendes Gas, Cruikshank, flüchtiges, leicht in Weingeist lösliches, campherhaltiges Oel, brennbares Gas von 0,8397 spec. Gew., wovon 1 Maafs beim Verpuffen 1,4554 Maafs Sauerstoff verschlucken und 0,955 Maafs Kohlensäure erzeugen; es scheidet sich keine Kohle aus dem Campherdampf ab. Saussure.

2. Campher verliert bei anhaltendem Durchleiten des *electrischen Stromes* seinen Geruch vollständig; der geruchlos gewordene Campher bleibt, selbst dem Einfluss des electrischen Stromes entzogen und mit dem Boden in Berührung, einige Zeit geruchlos, nimmt erst nach einiger Zeit wieder Geruch an. Libri (*Ann. Chim. Phys.* 37, 100; *Schw.* 53, 175).

3. Beim *Entzünden* verbrennt Campher mit rufsender Flamme zu Kohlensäure und Wasser. — Es bildet sich zugleich wenig Camphersäure (? Gm.) und Kohle bleibt zurück. Bouillon-Lagrange. — Platinschwamm, auf Campher gelegt, beginnt beim Entzünden des Camphers zu glühen, glüht auch nach dem Ausblasen der Flamme fort und durchbohrt den Campher, während Campherdämpfe in der Umgebung ein baumförmig krystallisches Sublimat absetzen. Stratingh (*Repert.* 21, 410), van Dyk (*Repert.* 21, 235).

4. Wird durch feuchtes *Chlor* unter Salzsäureentwicklung in eine flüssige Verbindung (salzsauren Campher) übergeführt. Claus. — Chlor in weingeistigen Campher geleitet, zersetzt den Weingeist und zugleich langsam den Campher. Claus. — Schmilzt in Chlorgas zu einer Flüssigkeit, die kaum schwerer als Wasser ist, rechts rotirt, an der Luft Chlor abdunstet, dabei rechts rotirenden Campher hinterlässt, im Sonnenlichte leicht explodirt und Campher abscheidet. Deville (*Ann. Chim. Phys.* 75, 58). — Brennender Campher erlischt im Chlorgase, aber verbrennt darin mit dunkelrother Flamme und scheidet Kohle ab, wenn er mit Stanniol umwickelt und dieses mit Spiefsglanzfeile bestreut ist. Meerten u. Stratingh (*Schw.* 3, 442; *N. Tr.* 16, 300).

6. Entwickelt erst beim Erwärmen mit *Iod* Hydriodgas, Colin u. Gaulthier, erst nach längerer Einwirkung. Guyot (*J. Phys.* 5, 233). Vergl. Iodcampher.

7. Verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit *Salpetersäure* in Camphersäure. Bouillon-Lagrange.

8. Mit 4 Th. *Vitriolöl* 12—13 Stunden auf 100° erhitzt, zersetzt sich der Campher in Camphren (VI, 518), schwefligsaures Gas und Kohle. Chautard (*Compt. rend.* 44, 66; *J. pr. Chem.* 71, 310). — Bei 1stündigem Erhitzen des Camphers mit überschüssigem Vitriolöl verwandelt er sich in ein flüchtiges Oel, das die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Camphers, jedoch geringeres Rotationsvermögen besitzt und, mit Kali auf fast 200° erhitzt, sich in festen Campher verwandelt, dessen Rotationsvermögen kleiner als das des ursprünglichen Camphers, gröfser als das des ölförmigen ist, Delalande (*Inst.* 307, 399); das von Delalande erhaltene Oel ist wahrscheinlich Cyme, Gerhardt (*Traité* 3, 694), ist Campher enthaltendes Camphren. Chautard. — Campher bildet, mit Vitriolöl erhitzt, unter Entwicklung schwefligsauren Gases braune Masse, aus der Wasser braune Materie fällt; bei weiterem Erhitzen geht schwefligsaures Gas, Wasser und ein nach Pfefferminz und Campher riechendes gelbes Oel über und zuletzt Hydrothion, welches sich mit der schwefligen Säure zersetzt; als Rückstand bleibt schwarzbraune Masse, von der sich 49 Th. in kochendem Wasser oder in Weingeist lösen, 51 Th. unlöslich zurückbleiben. Hatchett, Chevreul (*Ann. Chim.* 73, 68; *Gilb.* 44, 164). — Beim Erhitzen von Campher mit Wasser und wenig Schwefelsäure röthen die entweichenden Dämpfe Lackmus. Buchner (*Repert.* 9, 284).

9. Zerlegt sich beim Destilliren mit *wasserfreier Phosphorsäure* in Wasser und Cyme. ($C^{20}H^{16}O^2 = 2HO + C^{20}H^{14}$). Delalande (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 368). Mit concentrirter, gewässerter Phosphorsäure erhizt, verdampft Campher gröfstentheils unzersetzt, und die Säure färbt sich endlich schwarzbraun. Buchner (*Repert.* 22, 420).

10. *Dreifach-Chlorphosphor* oder *Chlorgas* verwandeln Campher in Vierfach- oder Sechsfach-Chlorcampher, je nach der Menge des zugeleiteten Chlors. Claus. — Mit *Fünffach-Chlorphosphor* destillirt, zersetzt sich Campher in eine krystallische Substanz, die wie einfach-salzsaures Terpenthinöl aussieht und riecht, in Weingeist wenig löslich ist, bei wiederholtem Destilliren ein nach Terpenthin riechendes, gechlortes, wahrscheinlich nach der Formel $C^{20}H^{15}Cl$ zusammengesetztes Oel gibt und selbst $C^{20}H^{16}Cl^2$ ist; sie bleibt in der gleichzeitig übergegangenen Chlorphosphorsäure gelöst, wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt und nicht durch weingeistiges Kali zersetzt. ($C^{20}H^{16}O^2 + PCl^5 = PCl^3O^2 + C^{20}H^{16}Cl^2$). Gerhardt (*Traité* 3, 694). — Mit *Dreifach-Bromphosphor* zersetzt sich in *Brom* gelöster Campher unter Erhitzung und Hydrobromgasentwicklung in öligen Bromcampher. Claus.

11. Campher wird durch *Chlorchromsäure* entzündet. Thomson (*Pogg.* 31, 607; *Phil. Trans.* 1827).

12. Durch *Fünffach-Chlorantimon* wird Campher bei 100° unter heftigem Aufschäumen und plötzlicher Salzsäureentwicklung in eine rothbraune, dickflüssige Masse verwandelt. — Diese scheidet beim Schütteln mit Wasser braungefärbtes Algarothpulver aus, während Salzsäure und wenig Chlorantimon in Lösung gehen. Der weingeistige Auszug des niedergefallenen Algarothpulvers lässt beim Verdampfen weiches, angenehm, aber nicht campherähnlich riechendes, scharf und kratzend schmeckendes Harz, das beim Destilliren Salzsäuregas entwickelt und ein anfangs farbloses, später gefärbtes, wohlriechendes, pfefferähnlich schmeckendes Oel unter Zurücklassung einer voluminösen, glänzenden Kohle gibt. — Aether entzieht dem mit Weingeist erschöpften Algarothpulver noch ein schwarzbraunes Harz. Claus.

13. Beim wiederholten Ueberleiten von Campherdampf unter etwas Druck über erhitztes *Kalk-Kalihydrat* bildet sich campholsaures Kali. ($C^{20}H^{16}O^2 + KO,HO = C^{20}H^{17}KO^4$). DELALANDE (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 120; *Ann. Pharm.* 38, 327). — Campher verwandelt sich bei 8—10stündigem Erhitzen im Oelbade auf 180—200° im zugeschmolzenen Rohr mit *weingeistigem Kali* oder *Natron* in Borneol (VII, 309), dem gewöhnlich noch wenig Campher beigemengt ist. BERTHELOT.

14. Campher reducirt wässriges *übermangansaures Kali* bei anhaltendem Kochen unter Bildung von camphersaurem Kali. CLOEZ u. GUIGNET (*Compt. rend.* 46, 1110; *J. pr. Chem.* 75, 177).

15. Leitet man Campherdampf durch ein mit *Kalkstücken* gefülltes, rothglühendes Rohr, so geht schwach gefärbtes, stark und eigenthümlich riechendes Oel über, leichter als Wasser, nach dem Rectificiren bei 75° siedend und löslich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser. Dieses ist FREMY's Camphron = $C^{60}H^{44}O^2$ und hält 85,03 Proc. C, 16,25 H und 4,72 O (Rechnung 85,71 Proc. C, 10,47 H und 3,82 O). — Bei Anwendung von sehr stark glühendem Kalk wird das Camphron weiter in Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und in Naphtalin zerlegt. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* 59, 16; *J. pr. Chem.* 5, 355; *Ann. Pharm.* 15, 286).

16. Bei langsamem Ueberleiten von Campherdampf über *rothglühendes Eisen* werden Wasser und Fune (V, 621) oder demselben isomeres Oel erhalten, das bei 140° kocht, blassgelb, leichter als Wasser ist und eigenthümlich gewürzhaft riecht. (Zusammensetzung vergl. V, 624.) — Bei sehr starker Hitze entsteht gleichzeitig Naphtalin. D'ARCET (*Ann. Chim. Phys.* 66, 110; *J. pr. Chem.* 13, 248; *Ann. Pharm.* 28, 83).

17. Mit 2 Th. *Thonerde* oder *Thon* gemengt und destillirt, zersetzt sich Campher in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, brenzliches Oel und zurückbleibende Kohle. — Es bildet sich zugleich wenig Camphersäure (? GM.). BOUILLON-LAGRANGE.

18. Zersetzt sich mit schmelzendem *Chlorzink* in Wasser und Cyme (VII, 176). $C^{20}H^{16}O^2 = 2HO + C^{20}H^{14}$. GERHARDT.

19. Entwickelt, mit *Sublimat* im Glasrohre erhitzt, terpenthinähnlichen Geruch und Salzsäuregas, schwarzbraune Masse hinterlassend, die, mit Weingeist erschöpft, Kohle und Calomel hinterlässt. CLAUS.

Verbindungen. Mit Wasser. — Campher löst sich in 1000 Th. Wasser, GIESE; die Lösung nimmt Geruch und Geschmack des Camphers an, trübt sich mit wässrigem Kali, nicht mit wässrigem Ammoniak oder Natron. Im Papinischen Topf mit Wasser erhitzt, löst sich der Campher, wahrscheinlich durch Zersetzung, in gröfserer Menge in Wasser auf, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. PFAFF (*Syst. d. Mat. med.*). — Stärkere Säuren, nicht aber Kohlensäure, vermehren seine Löslichkeit in Wasser. GIESE, BRANDES. — In kochendem Wasser verflüchtigt sich Campher gröfstentheils mit den Wasserdämpfen. BUCHNER (*Repert.* 9, 284).

Mit *Phosphor* schmilzt Campher beim Erwärmen zusammen; die Verbindung sublimirt ohne Entzündung und Leuchten. — Das Sublimat leuchtet nicht bei Handwärme, aber beim Reiben. — In Campherdampf schmilzt Phosphor beim Erwärmen, ohne zu leuchten. J. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 15, 48; *Schw.* 68, 384).

Mit *Schwefel* lässt sich Campher zusammenschmelzen. — Campher verschluckt bei Mittelwärme und Druck reichlich *schwefligsaures Gas*, bildet, damit gesättigt, farblose Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, an der Luft schwefligsaures Gas abdunstend Campher hinterlässt, auf Zusatz von Wasser Campher abscheidet und Iod löst. — Die Menge des vom Campher verschluckten schwefligsauren Gases ist von Druck und Temperatur abhängig. BINEAU.

100 Th. Campher verschlucken bei 0,70 M. Druck schwefligsaures Gas:

bei	4°	= 70,5	Th.
„	8°	= 58,6	„
„	10°	= 54,0	„
„	12°,5	= 48,9	„
„	14°,0	= 46,8	„
„	15°,5	= 44,3	„
„	20°,0	= 37,3	„
„	24°	= 3?,1	„

Campher löst sich in 0,36 Th. kaltem oder wenig erwärmtem *Vitriolöl* zur dunkelbraunen, in der Wärme wie Pech fliefsenden, in der Kälte gestehenden, in Weingeist löslichen Flüssigkeit, WENZEL; in 4 Th. Vitriolöl bei 100° zur dunkelgelben Flüssigkeit, CHAUTARD (*Compt. rend.* 44, 66; *J. pr. Chem.* 71, 310); aus der Lösung scheidet sich anfangs auf Zusatz von Wasser der Campher wieder aus. WENZEL. CHAUTARD. — Verbindet sich, gut erkältet, mit *wasserfreier Schwefelsäure* langsam, fast ohne Gasentwicklung zur braunen, weichen Masse, aus welcher Wasser den meisten Campher unverändert abscheidet. BINEAU. — Verschluckt kein *Hydrothiongas*. BINEAU. — Löst sich in *Schwefelkohlenstoff* zu einer mit Weingeist, nicht mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, die durch letzteres auch nicht gefällt wird. LAMPADIUS.

Gleiche Theile *Iod* und Campher bilden, zusammengerieben, Iodcampher. CLAUS. — Iod und Campher verbinden sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, erst nach längerer Zeit wird das Gemenge flüssig und entwickelt Hydriod, ohne den Camphergeruch zu verlieren. GUYOT (*J. Phys.* 5, 233). — Campher löst in der Kälte wenig Iod, schmilzt, damit erwärmt, zu einer dunkelrothbraunen, nach dem Erkalten erstarrenden, nach ihren Bestandtheilen riechenden Masse zusammen, WINCKLER (*Repert.* 32, 273); gibt, mit $^1/_{10}$ Iod zusammengerieben, schwarzbraune, Wasser gelb färbende Masse. VOGET (*N. Br. Arch.* 16, 155).

Campher löst sich reichlich und unzersetzt in *Brom*, CLAUS, zu einer fast geruchlosen, beim Abkühlen krystallisch erstarrenden Masse, BALARD (*Ann. Chim. Phys.* 32, 377), zu schön krystallischem Bromcampher. LAURENT. — Bei $^1/_4$jährigem Aufbewahren der Lösung scheiden sich nach CLAUS daraus braune, an der Luft zerfliefsende Krystalle aus, die schon LAURENT beobachtete und die von ihm als eine Bromverbindung angesehen werden. (Vgl. VII, 324). — Die Lösung des Camphers in Brom wird durch Phosphor unter Bildung von Dreifach-Bromphosphor, Hydrobromentwicklung und heftiger Erhitzung in flüssigen Bromcampher umgewandelt. CLAUS.

Campher verschluckt wenig *trocknes Chlor* im Sonnenlicht und wird dabei nach einigen Wochen gelb. CLAUS. — Bei 170° geschmolzener Campher verschluckt kein Chlor, sondern verflüchtigt sich unzersetzt. CLAUS. — Mit *Salzsäuregas* verbindet sich Campher, je nach Temperatur und Druck. BINEAU.

100 Th. Campher verschlucken nach Bineau Salzsäuregas:

bei 3°	und 0,738	Meter	Druck	= 26,0	Th.
„ 3°	„ 0,232	„	„	= 17,0	„
„ 7°	„ 0,740	„	„	= 24,0	„
„ 7°	„ 0,230	„	„	= 16,3	„
„ 9°	„ 0,288	„	„	= 15,8	„
„ 13°	„ 0,322	„	„	= 15,3	„
„ 15°,5	„ 0,744	„	„	= 20,5	„
„ 18°,5	„ 0,735	„	„	= 20,4	„
„ 20°,0	„ 0,740	„	„	= 20,0	„
„ 24°,0	„ 0,747	„	„	= 19,0	„

Campher verschluckt kein Salzsäuregas mehr:

bei 12°,0	und 0,22	Meter	Druck
„ 15°,0	„ 0,34	„	„
„ 20°,0	„ 0,39	„	„
„ 24°,0	„ 0,42	„	„

100 Maafs Campherdampf verschlucken 23,6 Maafs Salzsäuregas. Bineau. — Campher verschluckt bei 10° und 0,726 Meter Druck 144 Maafs Salzsäuregas und zerfliefst damit zu einer wasserhellen Flüssigkeit, Saussure, Deville (*Ann. Chim. Phys.* 75, 58), welche schwächeres Rotationsvermögen als Campher zeigt. Deville. — Campher löst sich in 2,6 Th. *concentrirter Salzsäure* und wird aus der Lösung durch Wasserzusatz gefällt. Wenzel.

Kieselflusssäuregas wird von Campher nicht verschluckt. Bineau.

Campher nimmt kein *Salpetergas* auf. Bineau. — Bildet mit *Salpetergas* und *Sauerstoff*, oder mit *Untersalpetersäuredampf* eine blassgelbe, bei einem Gehalt von wenig salpetriger Säure grünliche Flüssigkeit, welche an trockner Luft rothe Dämpfe entwickelt, bis sie mit einer Campherdecke bedeckt ist, mit Wasser sich in Campher und Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure umwandelt, mit Weingeist und Aether unter Gasentwicklung, ebenso mit Untersalpetersäure sich mengt, bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{10}$ Iod löst und bei 18° gesättigt aus 79 Proc. Campher und 21 Proc. Untersalpetersäure besteht. — Die Untersalpetersäureverbindung des Camphers entwickelt in schwefligsaurem Gas Untersalpetersäure, die schwefligsaure Verbindung des Camphers braust, mit Untersalpetersäure übergossen, stark auf: in beiden Fällen entsteht eine krystallische Verbindung, die leicht gelb wird, rothe Dämpfe entwickelt, leicht zerfliefst und mit Wasser in Campher, Vitriolöl, Salpetersäure und Salpetergas zerfällt. Bineau. — Löst sich in *kalter concentrirter Salpetersäure*, bildet damit ein farbloses oder gelbliches Oel (salpetersaures Campheröl), aus dem sich auf Zusatz von Wasser Campher ausscheidet. — Löst sich in $^1/_6$ Th. kalter rauchender Salpetersäure. Wenzel. Das beim Erhitzen von 1 Th. Campher mit 16 Th. verdünnter Salpetersäure sich erhebende Campheröl hält 72,3 Proc. Campher und 27,7 Proc. Salpetersäure. Brandes. Das so gebildete Campheröl wird durch Salzsäure roth, dann gelb, Bouillon-Lagrange; es löst von den Metallen fast nur Quecksilber, weil es sie sogleich mit Campher überzieht und ist mit Weingeist mischbar. Wenzel. — Campher verchluckt etwa 1 Maafs *Ammoniakgas*. Saussure.

Campher ist in wässrigen *Alkalien* unlöslich und verbindet sich auch nicht mit den übrigen Metalloxyden. — Aus einem innigen Gemenge von Campher mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Bittererde soll Wasser dreimal so viel Campher aufnehmen als es beim Schütteln mit Campher allein aufnimmt.

Campher löst sich wenig in *Essig*, aber in $^1/_2$ Theil *concentrirter Essigsäure*, eine dickliche, scharf schmeckende, leicht entzündliche, vollständig verbrennliche Flüssigkeit bildend. Pfaff (*Syst. d. Mat. med.*). — Beim Lösen von Campher in mäfsig starker Essigsäure löst er sich nur in der concentrirten auf, eine wässrige Flüssigkeit abscheidend, die etwas Essigsäure und eine Spur Campher enthält. Vauquelin (*Schw.* 35, 437). — Löst sich langsam, doch reichlich in kalter *Baldrian-*

säure, die farblose dickflüssige Lösung ist unzersetzt destillirbar und scheidet, mit 30 Th. Wasser vermischt, Campher aus. TROMMSDORFF.

Campher löst sich bei 12° in $^5/_6$ Th. *Weingeist* von 0,806 spec. Gew. SAUSSURE. Die farblose Lösung (*Camphergeist, Spiritus vini camphoratus*) schmeckt scharf, scheidet, warm bereitet, beim Erkalten einen Theil des gelösten Camphers aus; gibt beim Destilliren übergehenden Weingeist und zurückbleibenden Campher, scheidet auf Zusatz von Wasser Campher aus. — 3 Th. Weingeist, welche bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. Sublimat lösen, nehmen bei Zusatz von 1 Th. Campher 2, von 3 Th. Campher 3, von 6 Th. Campher 6 Th. Sublimat auf. KARLS (*Pogg.* 10, 608). — 16 Th. Weingeist von 0,865 spec. Gew. lösen 7 Th., nach Zusatz von 4 Th. Campher 9,6 Th. Sublimat; durch Schütteln mit fein gepulvertem Sublimat löst man endlich 25 Th. Campher und 16,5 Th. Sublimat in 4 Th. Weingeist. Die Lösung ist syrupdick, von 1,326 spec. Gew., scheidet wenig Calomel ab, verhält sich, mit Weingeist verdünnt, gegen Ammoniak, Kali, Iodkalium wie Sublimatlösung, scheidet, mit Wasser vermischt, Campher ab, setzt, mit Wasser übergossen längere Zeit hingestellt, Campher mit Sublimatkrystallen ab, riecht, mit Chlorgas gesättigt, stark nach Chlorvinafer, lässt dann beim Verdunsten braunes, auf Zusatz von Weingeist Calomel abscheidendes Magma, dessen weingeistige Lösung mit Wasser braunen Campher abscheidet, eingedampft braunes, sublimathaltiges Harz gibt, beim Destilliren sich bräunt, ein nach Chlorvinafer und Campher riechendes, sublimatfreies, auf Wasserzusatz Campher abscheidendes Sublimat liefert und schwarzen Rückstand lässt, der Calomel enthält. SIMON (*Pogg.* 37, 553).

Campher löst sich in viel weniger als seinem gleichen Gewicht *Holzgeist.* GM. — Löst sich reichlich in *Aceton.* TROMMSDORFF. — Löst sich in $^1/_3$ *Chloroform.* SMITH (*N. J. Pharm.* 15, 441).

In *Aether* lösen sich reichliche Mengen Campher; er erhöht die Löslichkeit des Aethers für Sublimat. — 4 Th. Aether lösen für sich 1 Th. Sublimat; bei Zusatz von 1,33 Th. Campher lösen sie 1,33, bei 4 Th. Campher 2, bei 8 Th. Campher 4 und bei 16 Th. Campher 8 Th. Sublimat. KARLS (*Pogg.* 10, 608). — Löst sich in *Naphtaarten* leicht.

Löst sich leicht in *flüchtigen Oelen;* aus einer heifsen Lösung krystallisirt ein Theil beim Erkalten. — Löst sich reichlich in *Fune.* MANSFIELD (*Chem. Soc.* 1, 263).

Löst sich in *fetten Oelen* und *Fetten;* in einigen *Harzen.* — Campher mit einigen Tropfen Mandelöl und $^1/_{10}$ Sublimat bis 112° erwärmt, zerfliefst nach $^1/_2$ Stunde, wird braun, entwickelt Salzsäure, löst sich in mehr Mandelöl vollständig, in Weingeist unter Hinterlassung von Calomel. SIMON (*Pogg.* 37, 553).

Anhang zu gemeinem Campher.

1. Iodcampher.

CLAUS (1842). *J. pr. Chem.* 25, 264.

Bildet sich beim Zusammenreiben gleicher Theile Iod und Campher. — Braunes, dickflüssiges Gemisch. — Verdunstet an der *Luft* rascher als seine Bestandtheile für sich. Liefert beim *Destilliren* unter Entwicklung von Hydriodgas ein braunes, dünnflüssiges, herbe, widrig und terpenthinähnlich schmeckendes (brenzlich riechendes, GUYOT, *J. Phys.* 5, 233) Destillat, welches aus Camphin, wenig Colophen (VII, 264), Camphokreosot (vgl. unten), aus concentrirter, wässriger Hydriodsäure, etwas unzersetztem Campher und freiem Iod besteht, während in der Retorte schwarzes, mit Kohle, wenig Camphin, Colophen, Camphokreosot und Iod verunreinigtes Camphoresin zurückbleibt. 2($C^{20}H^{16}O^2$ + J = 1 At. Camphin ($C^{16}H^{16}$), 3 At. Wasser, 1 At. Hydriod, 1 At.

Camphoresin ($C^{20}H^{12}$), 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff, der zur Bildung des Camphokreosots verwandt wird.)? — Wässrige *Alkalien* scheiden aus Iodcampher unveränderten Campher ab.

Iodcampher ist unlöslich in *Wasser*, leicht löslich mit hyacinthrother Farbe in *Weingeist* und *Aether*. CLAUS.

2. Bromcampher.

LAURENT (1840). *J. pr. Chem.* 20, 498. — *Rev. scient.* 11, 263; *J. pr. Chem.* 28, 333; *Compt. rend.* 10, 532.
CLAUS. *J. pr. Chem.* 25, 260.

Bromure de camphre. Camphre bromuré; Oxyde de camphene bromuré. LAURENT.

Bildung. Beim Lösen von Campher in Brom. LAURENT. — Bei allmählichem Zusatz von Phosphor zu einer Lösung von Campher in Brom bildet sich öliger Bromcampher, den Wasser aus der Lösung ausscheidet. CLAUS.

Darstellung. Man löst Campher in kaltem Brom, trennt die sogleich oder nach einigen Stunden (jedoch nicht immer) sich abscheidenden Krystalle von der Mutterlauge, presst sie schnell zwischen Papier und bewahrt sie vor Luftzutritt geschützt auf. LAURENT. — Die warme Lösung des Camphers in Brom scheidet beim Erkälten unveränderten Campher aus. LAURENT.

Eigenschaften. Rothe, grade rhombische, oder rechtwinklige Säulen.

			LAURENT.
$C^{20}H^{16}O^2$	152	51,2	
Br^2	160	48,8	51,2
$C^{20}H^{16}O^2,Br^2$	312	100,0	

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Bromcamphers hält CLAUS LAURENT's Analyse und Formel für unrichtig.

Zersetzungen. Bromcampher zerfliefst an der *Luft*, entwickelt Brom und lässt Campher. — Gibt beim *Destilliren* Brom, Campher, wenig Hydrobrom und gebromtes Oel. — Zerfliefst in *wässrigem Kali* und scheidet nach längerem Schütteln Campher ab. — Löst sich in *Wasser;* die rothe Lösung scheidet allmählich Campher ab. LAURENT.

3. Vierfach-Chlorcampher. $C^{20}H^{12}Cl^4O^2$.

CLAUS (1842). *J. pr. Chem.* 25, 259; *Rev. scient.* 9, 181.

Camphre quadrichloré.

Man sättigt eine Lösung von Campher in 3 Th. Dreifach-Chlorphosphor vollständig mit Chlor, erwärmt die anfangs sich unter Salzsäureentwicklung erhitzende Lösung zuletzt auf 100°, wäscht das klare, blassgelbe, balsamdicke Product mit Wasser und wässriger Soda, sammelt den dabei sich als rahmähnliche Masse abscheidenden gewässerten Chlorcampher und befreit ihn durch Erhitzen im Wasserbade und durch längeres Hindurchleiten trockner Luft vollständig von Wasser. — So können auch, je nach Menge des eingeleiteten Chlors, andere Chlorcampher erhalten werden, wahrscheinlich 1—6 At. Chlor enthaltend. CLAUS.

Eigenschaften. Grünliches, fast farbloses, klares, salbenartiges Oel, bei 100° von Baumölconsistenz. Riecht angenehm gewürzhaft, schmeckt campherartig bitter, hintennach scharf und kratzend.

			CLAUS. a.	CLAUS. b.
20 C	120	41,38	44,52	
12 H	12	4,13	4,54	
4 Cl	142	48,97	45,12	51,0
2 O	16	5,52	5,82	
$C^{20}H^{12}Cl^4O^2$	290	100,00	100,00	

a. nicht vollständig mit Chlor gesättigt, ist ein Gemenge von $C^{20}H^{13}Cl^{3}O^{2}$ $+C^{20}H^{12}Cl^{4}O^{2}$, b. bei vollständigem Sättigen mit Chlor aus einer zuletzt auf 100° erwärmten Campherlösung in Dreifach-Chlorphosphor erhalten. CLAUS.

Zersetzungen. Entwickelt beim *Erhitzen* über 100° Salzsäuregas, liefert gechlortes, anfangs farbloses, später blassrosenrothes, grünes, zuletzt schwarzbraunes Oel und lässt Kohle. Mit Chlorcampher getränkter Docht *brennt*, so lange er in einer Flamme ist, und verlischt beim Herausnehmen. Wird erwärmt durch *Chlor* in Sechsfach-Chlorcampher umgewandelt. Wird durch einen Tropfen *Fünffachchlorantimon* purpurroth, dann indigblau, häufig auf Wasserzusatz grün. CLAUS.

Verbindungen. Vierfach-Chlorcampher ist in *Wasser* unlöslich, aber bildet damit eine rahmähnliche Masse; löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

4. Sechsfach-Chlorcampher. $C^{20}H^{10}Cl^{6}O^{2}$.

CLAUS (1842). *J. pr. Chem.* 25, 259; *Rev. scient.* 9, 181.

Oxyde de chlocamphalose. LAURENT.

Man leitet anhaltend Chlorgas durch auf 100° erwärmten Vierfach-Chlorcampher. — Farblose Masse von Wachsconsistenz, sonst dem Vierfach-Chlorcampher ähnlich.

			CLAUS.
20 C	120	33,42	34,80
10 H	10	2,79	3,10
6 Cl	213	59,47	57,74
2 O	16	4,42	4,36
$C^{20}H^{10}Cl^{6}O^{2}$	359	100,00	100,00

Wird durch weiteres Einleiten von *Chlor* nicht verändert. CLAUS.

Mit gemeinem Campher isomere Verbindungen.

1. Links-Campher.

Vorkommen. Im Oel von *Matricaria Parthenium*. DESSAIGNES u. CHAUTARD.

Bildung. Beim Kochen des Links-Borneols aus Krappspiritus mit Salpetersäure. JEANJEAN.

Darstellung. Man destillirt das Oel von *Matricaria Parthenium* gebrochen, erkältet den bei 200—220° übergehenden Theil auf —5° und presst die hierbei oft ganz erstarrende Masse zwischen Papier. DESSAIGNES u. CHAUTARD.

Eigenschaften. Die des Camphers. Schmilzt bei 170°, siedet bei 204°, DESSAIGNES u. CHAUTARD; aber besitzt Rotationsvermögen nach links. CHAUTARD.

			DESSAIGNES u. CHAUTARD.
20 C	120	78,94	78,74
16 H	16	10,53	10,69
2 O	16	10,53	10,57
$C^{20}H^{16}O^{2}$	152	100,00	100,00

Zersetzungen. Bildet bei anhaltendem Kochen mit *Salpetersäure* Links-Camphersäure. CHAUTARD.

2. Nicht drehender Campher.

Scheidet sich aus den flüchtigen Oelen mehrerer zur Familie der *Labiaten* gehörenden Pflanzen aus. PROUST. — Der aus Lavendelöl sich abscheidende Campher (78,14 C, 10,47 H, 11,39 O, DUMAS) hat kein Rotationsvermögen. BIOT (*Compt. rend.* 15, 710).

3. Wermuthöl.

LEBLANC. *N. Ann. Chim. Phys.* 16, 333; Ausz. *Compt. rend.* 21, 379.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.
SACHSE. *Zeitschr. Pharm.* 5, 14.

Essence d'absinthe.

Vorkommen und Gewinnung. Im Wermuth, *Artemisia absinthium. L.* — Man destillirt frisches oder getrocknetes blühendes Kraut mit Wasser. — Man gewinnt 0,312 Proc. Oel. BUCHNER. MARTIUS (*Repert.* 39, 239).

Eigenschaften. Dunkelgrün, LEBLANC, schmutziggrün, MARTIUS, dunkelgelbbraun. ZELLER. — Wird auch bei wiederholtem Rectificiren nicht farblos. LEBLANC. — Die grüne Farbe des Oels wird durch einen eigenthümlichen Farbstoff bedingt; beim Destilliren von Wermuthöl mit Citronen- und Nelkenöl und Wasser geht anfangs farbloses Wermuthöl, zuletzt grünes Nelkenöl über. SACHSE. — Spec. Gew. 0,973 bei 24°, LEBLANC, 0,90—0,96; aus Blättern 0,92, aus Blüthen 0,94. ZELLER. Geht zwischen 180—205°, nach wiederholtem Rectificiren über Kalk fast völlig gegen 205° über. Rotationsvermögen 20°,67 rechts. Dampfdichte = 5,3. LEBLANC. Riecht durchdringend stark nach Wermuth, schmeckt brennend, LEBLANC, eigenthümlich ätherisch, scharf und bitterlich. MARTIUS. Neutral. ZELLER.

			LEBLANC.
20 C	120	78,9	78,9
16 H	16	10,5	10,6
2 O	16	10,6	10,5
$C^{20}H^{16}O^2$	152	100,0	100,0

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	16	1,1088
O-Gas	1	1,1093
Wermuthöl-Dampf	2	10,5381
	1	5,2691

Zersetzungen. 1. Wird an der *Luft* dunkler und dickflüssiger. — 2. Verdickt sich mit *Iod* ohne Fulmination und Erwärmung. — Aelteres und der Luft ausgesetzt gewesenes Oel entwickelt mit Iod Wärme und Dämpfe bis zur Sublimation. Frisches Blätteröl lässt grasgrünen, syrupdicken Rückstand, älteres Oel braune, dickere und Blüthenöl zähe, festwerdende Masse. ZELLER. — 3. Nimmt 2,156 Th. *Brom* auf und färbt sich dunkler KNOP (*Chem. Centr.* 1854, 498). — 4. Wird durch *Salpetersäure* mit Heftigkeit in nicht krystallisches Harz zersetzt. LEBLANC. — Färbt sich mit $^1/_4$ Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. in einigen Minuten grün, dann dunkelblau und schwarzbraun. VOGET (*Br. Arch.* 19, 169). ZELLER. — 5. Färbt sich mit *Vitriolöl* schwärzlich, LEBLANC, blau bis dunkelviolett. ZELLER. — 6. Verliert bei wiederholtem Destilliren über *wasserfreie Phosphorsäure* Wasser und liefert flüchtiges Camphogen ($C^{20}H^{14}$). LEBLANC. — 7. Verliert durch Fünffachchlorphosphor seinen Sauerstoff und tauscht 1 At. H gegen 1 At. Cl aus ($C^{20}H^{16}O^2 + PCl^5 = C^{20}H^{15}Cl + HCl + PO^2Cl^3$). CAHOURS (*Compt. rend.* 25, 725). — 8. Wird nicht von *wässrigem Kali*, wohl aber von erhitztem *Kali*- oder *Natronkalk* theilweis zersetzt, indem es sich schwärzt, theil-

weis unverändert überdestillirt. LEBLANC. — 9. Wird durch *zweifach-chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* in dunkles, flockiges Harz sogleich verwandelt. ZELLER. — 10. Gibt beim Kochen mit *Nitroprussidkalium* braunschwarzen Absatz. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57).

Verbindungen. Löst sich in jeder Menge *absolutem Weingeist* und in Weingeist von 0,85 spec. Gew. ZELLER.

4. Flüchtiges Oel von *Pulegium micranthum.*

BUTTLEROW (1854). *Petersb. Acad. Bull.* 12, 241; Ausz. *Pharm. Centralbl.* 1854, 359.

Vorkommen. In dem in südlichen Steppen Russlands, besonders um Sarepta und Astrachan wachsenden *Pulegium micranthum.*

Eigenschaften. Gelblich, rectificirt farblos oder schwach gelblich, dünnflüssig; spec. Gew. 0,932 bei 17°. Beginnt bei 202° zu sieden, siedet ziemlich constant bei 227°. — Erstarrt nicht bei —17°. — Riecht und schmeckt dem Pfefferminz- und Krauseminzöl, zugleich dem Salveiöl ähnlich.

			BUTTLEROW.	
20 C	120	78,94	78,45	78,16
16 H	16	10,53	10,63	10,69
2 O	16	10,53	10,92	10,15
$C^{20}H^{16}O^{2}$	152	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Nimmt an der Luft *Sauerstoff* auf, wird dickflüssig, specifisch schwerer und bräunlichgelb, ohne Kohlensäure zu entwickeln. — 2. Bildet mit *rauchender Salpetersäure* hauptsächlich Essigsäure neben geringen Mengen Metacetsäure und anderen Fettsäuren. — 3. Färbt sich mit *Salzsäuregas* braun, ohne fest zu werden. — 4. Verwandelt sich beim Kochen mit concentrirtem *wässrigen Kali* in braunes, amorphes, saures, in Wasser unlösliches, in Alkalien und Weingeist lösliches, sprödes Harz (77,96 C, 3,59 H, 13,15 O) und ein flüchtiges, verändertes Oel, welches mit einer sauren, eine Fettsäure enthaltenden Flüssigkeit gemengt ist. Bräunt sich beim Zutröpfeln zu *schmelzendem Kali* und zersetzt sich theilweis in Essigsäure, Baldriansäure und andere Fettsäuren. — Bildet mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* erwärmt hauptsächlich Essigsäure und andere Fettsäuren. — Gibt beim Destilliren mit *unterchlorigsaurem Kalk* und Wasser Chloroform.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether* und *Oelen.*

5. Poleyöl. — In *Mentha pulegium. L.* — Man destillirt das Kraut mit Wasser. — Spec. Gew. 0,9271, rectificirt 0,9255. — Siedpunct zwischen 183 und 188°.

			KANE. Mittel.
20 C	120	78,94	77,79
16 H	16	10,53	10,85
2 O	16	10,53	11,36
$C^{20}H^{16}O^{2}$	152	100,00	100,00

Kommt meistens mit Terpenthinöl vermengt vor. KANE (*Lond. E. Mag. J.* 13, 440; *J. pr. Chem.* 15, 160).

Camphinsäure.



$C^{20}H^{16}O^4 = C^{20}H^{16},O^4$?

BERTHELOT (1858). *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 94; Ausz. *Ann. Pharm.* 112, 367.

Acide camphique.

Vergl. VII, 309. — Bildet sich neben Borneol bei 8—10stündigem Erhitzen von gemeinem Campher mit weingeistigem Kali auf 180 bis 200° in zugeschmolzenen Röhren. Man erschöpft den Inhalt der Röhren mit Wasser, filtrirt unzersetzten Campher und Borneol ab, concentrirt die Kali und camphinsaures Kali enthaltende Lösung durch Abdampfen, nachdem sie vorher annähernd mit Schwefelsäure neutralisirt war, giefst die Mutterlauge von dem darin nach dem Erkalten sich ausscheidenden schwefelsauren Kali ab, bringt sie zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, dampft die weingeistige Lösung im Wasserbade ab, erschöpft den Rückstand wieder mit Weingeist und zerlegt das nach dem Eindampfen der weingeistigen Lösung als Syrup zurückbleibende camphinsaure Kali mit verdünnter Schwefelsäure.

Mehr oder weniger gefärbtes, beinahe festes Harz. Ist nur schwer rein zu erhalten.

Liefert beim *Erhitzen* Oel, krystallisches, nicht saures Sublimat und Theer, schwammige Kohle hinterlassend. Bildet, mit *Salpetersäure* erhitzt, eine Nitroverbindung.

Wenig oder gar nicht in *Wasser* löslich. — Verbindet sich mit *Basen* zu Salzen. *Camphinsaures Kali* ist ein nicht krystallisirbarer, zerfliefslicher Syrup, ebenso *camphinsaures Natron;* beide lösen sich wenig in concentrirten wässrigen Alkalien und scheiden sich aus diesen Lösungen beim Eindampfen als in reinem Wasser leicht lösliche Harzseifen aus — *Camphinsaures Zink-, Blei-, Eisen-, Kupfer-, Silberoxyd* und *Eisenoxydul* werden aus wässrigen Metallsalzen durch concentrirtes wässriges camphinsaures Natron als Niederschläge gefällt, die in viel Wasser und auch in Essigsäure löslich sind.

Camphinsäure ist leicht in *Weingeist* löslich. BERTHELOT.

Salzsaures Borneol oder Chlorbornafer.



$C^{20}ClH^{17} = C^{20}H^{16},HCl$.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 78.

Camphol chlorhydrique.

Man erhitzt Borneol mit 8—10 Th. wässriger, concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren 8—10 Stunden lang auf 100°, wäscht das Product mit verdünntem wässrigen Kali, dann mit Wasser und krystallisirt es aus Weingeist um. — Gleicht in seinen meisten Eigenschaften dem einfach-salzsauren Terpenthinöl. Rotationsvermögen rechts, schwächer als das des Borneols, verschieden von dem des einfach-salzsauren Terpenthinöls.

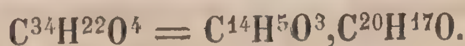
			BERTHELOT.
20 C	120	69,56	
17 H	17	9,85	
Cl	35,5	20,59	20,0
$C^{20}H^{16},HCl$	172,5	100,00	

Dem einfach-salzsauren Terpenthinöl isomer (VII, 250).

Schmilzt und sublimirt beim *Erhitzen*, wenig Salzsäure verlierend. Liefert, mit *Aetzkalk* geglüht, Borneol, Chlorcalcium zurücklassend.

Verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit zweifach-salzsaurem Terpenthinöl zu einer in warmer Hand schmelzenden Verbindung.

Benzoesaures Borneol oder Benzbornester.



$$C^{34}H^{22}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{3},C^{20}H^{17}O.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 78.

Camphol benzoique.

Man erhitzt Borneol mit Benzoesäure in zugeschmolzenen Röhren 8—10 Stunden lang auf 200°, wäscht das Product mit wässrigem kohlensauren Kali und Aetzkali, um überschüssige Benzoesäure zu entfernen und erhitzt das zurückbleibende Gemenge von Borneol oder benzoesaurem Borneol so lange auf 150°, als es noch campherartig riecht. — Farbloses, geruchloses, neutrales, in Weingeist und Aether lösliches Oel. — Bildet, mit *Natronkalk* auf 120° erhitzt, Borneol und benzoesaures Natron. BERTHELOT.

Anhang zum Stammkern $C^{20}H^{16}$.

Flüchtige Oele, die sich noch nicht ins System einreihen lassen, nebst den sich aus ihnen abscheidenden Camphern.

(Alphabetisch geordnet.)

1. Acacienöl. — Der ätherische Auszug der Blüthen von *Acacia alba. L.* lässt bei freiwilligem Verdunsten gelbe, warzenförmige, an den Fingern klebende, stark und anhaltend nach Acacien riechende Masse, die ein Zersetzungsproduct des Oels zu sein scheint. — Diese Masse liefert beim Destilliren unangenehm riechendes brenzliches Oel, ist in kochendem Weingeist löslich, und scheidet beim Erkalten wie Wachs sich verhaltende Flocken ab. FAVROT (1838, *J. Chim. méd.* 14, 212).

2. Flüchtiges Oel (*Aceite de amacéy*). — In den Zweigen eines unbekannten, in der Umgegend Bogota's wachsenden Baumes. Fliefst beim Abschneiden der Zweige freiwillig aus, so dass in wenigen Minuten etwa ein Litre Oel erhalten wird. — Gelblich, dünnflüssig, beim Erkälten auf einige Grade unter 0° nicht erstarrend. Riecht dem Pomeranzenblüthöl, mehr noch dem Rosenöl und der *Essence de cicari* ähnlich, schmeckt anfangs süfs, hinterher scharf und bitter. Dient in Bogota zur Verfälschung des Copaivabalsams. LEROY (1846. *N. J. Pharm.* 9, 107).

3. Alyxiencampher. — Scheidet sich auf der Innenseite der Rinde von der auf Java und Amboïna wachsenden *Alyxia Reinwardtii Blume* aus. — Weifse, haarförmige, angenehm den Tonkabohnen ähnlich riechende, schwach gewürzhaft schmeckende, neutrale Krystalle. — Sublimirt beim Erwärmen auf 75—87° ohne zu schmelzen, schmilzt und bräunt sich bei stärkerem Erhitzen. Destillirt theilweis mit Wasserdampf über. Färbt sich mit *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. gelb, ohne sich zu lösen. — Löst sich sehr wenig in *kaltem*, leichter in *warmem Wasser*, scheidet sich aus der erkälteten Lösung nicht

wieder aus. — Löst sich leicht in *wässrigem Kali*, *kohlensaurem Kali*, *Ammoniak*, ohne sie zu neutralisiren; ferner leicht in *Essigsäure*, *Weingeist* von 0,85 spec. Gew., *Aether* und *Terpenthinöl*. NEES v. ESENBECK (*Br. Arch.* 28, 1).

4. Amberkrautcampher. — In allen Theilen von *Teucrium Marum. L.* — Man destillirt das trockne Kraut mit Wasser und cohobirt das Destillat über neue Mengen frisches Kraut. — Weiſse, krystallische, durchsichtige, spröde, aus dünnen Blättchen bestehende, in Wasser untersinkende Masse. Riecht unangenehm, schmeckt gewürzhaft. BLEY (1827. *N. Tr.* 14, 2, 87).

5. Flüchtiges Ameisenöl. — In den Waldameisen, *Formica Rufa. L.* (vergl. IV, 226). — Man destillirt sie mit Wasser oder Weingeist, cohobirt das Destillat wiederholt, MARGGRAF, NÖLLE, und sammelt das aufschwimmende Oel. — Man gewinnt 0,12 Proc. Oel, NÖLLE, 1 Proc. HERMBSTÄDT. — Wasserhell, riecht angenehm, NÖLLE, schmeckt nicht brennend. MARGGRAF. — Löst *Phosphor*, ohne selbst leuchtend zu werden, MARGGRAF (*Chym. Schriften* 1, 342); löst sich selbst in *absolutem Weingeist* nur schwierig. MARGGRAF, NÖLLE (*N. Br. Arch.* 31, 183).

6. Angelikaöl. — Beim Ausziehen der zerkleinerten Wurzeln von *Angelica sativa. M.* mit Weingeist, Einengen der Lösung, Fällen mit Wasser und Destillation des ausgeschiedenen Balsams mit Kalihydrat wird farbloses Oel erhalten, leichter als Wasser, von durchdringendem Geruch und campherartigem Geschmack. — Dasselbe Oel wird durch Destilliren der zerkleinerten Wurzel mit Wasser und Rectificiren des erhaltenen Oels über Kalihydrat erhalten, während angeliksaures Kali bleibt. Beide Oele färben sich an der Luft und verharzen. A. BUCHNER (*Repert.* 76, 161). — Durch Destilliren erhielten BUCHHOLZ u. BRANDES (*N. Tr.* 1, 2, 138) 0,7, JOHN (*Chem. Tab.* 4, 17), 0,66 Proc.

7. Angusturaöl. — Aus der Angusturarinde, der Rinde von *Galipea officinalis, Hanc.* wird durch Destilliren mit Wasser 0,75 Proc. Oel erhalten. — Hell weingelb; spec. Gew. 0,934; Siedpunct 266°. — Lässt sich nicht mit Wasser oder Kochsalzlösung rectificiren. — Riecht eigenthümlich gewürzhaft, dem Liebstock ähnlich, schmeckt anfangs milde, hinterher kratzend. Hält 79,60 Proc. C, 12,31 H und 8,09 O, ist daher vielleicht $C^{13}H^{12}O = C^5H^4 + C^8H^8O$, aber ein Gemenge von sauerstoffhaltigem und sauerstofffreiem Oel. HERZOG (*N. Br. Arch.* 93, 146). — Wird durch schmelzendes *Kalihydrat* anscheinend nicht angegriffen. — Verbindet sich nicht mit *2fach-schwefligsauren Alkalien*. KRAUT.

8. Animeöl. — In der *Anime*, dem Harz des Lokustbaumes, *Hymenaea Courbaril. L.* — Man destillirt das Harz für sich. Farbloses, stark, nicht angenehm riechendes, brennend schmeckendes Oel. Verdampft ohne Rückstand, färbt sich mit *Vitriolöl* dunkelpomeranzengelb, löst sich klar in *Weingeist*. PAOLI (*Brugn. Giorn.* 16, 326).

9. Asarumöl.

GRÄGER (1830). *Diss. inaug. de asaro europ.* Göttingen 1830.
ZELLER. *Br. Arch.* 36, 266. — *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.
SELL u. BLANCHET. *Ann. Pharm.* 6, 296.

Essence d'asarum. — In der Haselwurz, der Wurzel von *Asarum europaeum. L.* — Man erschöpft sie mit Weingeist, trennt die untere Schichte des Auszuges, welche aus Oel und Haselwurzcampher besteht, von der oberen, destillirt sie, rectificirt die zurückbleibende, ölige, dicke Masse über Kalkhydrat, trennt das Oel von dem sich nach einiger Zeit aus dem Destillat ausscheidenden Haselwurzcampher und entwässert es durch Chlorcalcium. SELL u. BLANCHET.

Eigenschaften. Gelblich, Gräger, grüngelb, Zeller, dickflüssig, leichter als Wasser, Gräger; spec. Gew. 1,018, Zeller, riecht baldrianähnlich, schmeckt brennend scharf, Gräger; ist neutral. Zeller. Hält 75,41 Proc. C, 9,76 H und 14,83 O, aber noch Haselwurzcampher gelöst. Sell u. Blanchet.

Asarumöl entwickelt mit *Iod* gelbrothe Dämpfe, gelbbraunes Harz bildend. — Bildet mit *Salpetersäure* beim Erhitzen unter Gasentwicklung gelbbraunes festes Harz. — Wird durch *Vitriolöl* braun bis blutroth gefärbt und verharzt. Zeller. — Löst sich wenig in *Wasser*, leichter in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Gräger.

10. Basilicumcampher.



$C^{20}H^{22}O^6 = C^{20}H^{16},6HO$?

Bonastre (1831). *J. Pharm.* 17, 647.
Dumas u. Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 57, 334; *J. pr. Chem.* 4, 386; *Ann. Pharm.* 14, 75.

Essence de basilic.

Beim Destilliren von Basilicumkraut, *Ocymum basilicum. L.* mit Wasser, erhält man etwa 1,56 Proc. Oel, gelbgrün, leichter als Wasser, Raybaud (*J. Pharm.* 20, 447), das beim Aufbewahren fast ganz zu krystallischem Basilicumcampher erstarrt. Bonastre.

Festes Oel: Aus Weingeist krystallisirt, 4seitige, nach dem Oel schwach riechende und schmeckende Säulen; aus Wasser krystallisirt, weifse, durchsichtige, fast geschmacklose Tetraeder. Bonastre. Neutral.

			Dumas u. Peligot.
20 C	120	63,15	63,8
22 H	22	11,58	11,5
6 O	48	25,27	24,7
$C^{20}H^{16},6HO$	190	100,00	100,0

Ist isomer oder identisch mit krystallisirtem Terpenthincampher (VII, 247). Dumas u. Peligot.

Verbrennt beim *Anzünden* mit Geruch und Rauch; röthet sich mit *Vitriolöl*. Bonastre.

Löst sich wenig in *kaltem*, leicht in *heissem Wasser*, in *Salpetersäure*, *Essigsäure*, *wässrigem Ammoniak*, unvollständig in *kaltem*, vollständig in *heissem Weingeist*, kaum in 6 Th. *Aether*. Bonastre.

11. Bibergeilöl. — Im *Bibergeil*, Castoreum. — Man destillirt es unter stetem Zurückgiefsen des Destillats wiederholt mit Wasser, Bohn, oder zieht mit kaltem Aether aus, verdampft den Auszug und destillirt den Rückstand wiederholt mit Wasser, so lange noch Oel übergeht. Brandes (*N. Br. Arch.* 1, 183). — Blassgelb, Bohn, Brandes, dickflüssig, Bohn, schwerer als Wasser, Brandes, leichter als Wasser, Bohn, riecht stark nach Bibergeil, Bohn, Brandes, schmeckt scharf und bitter. Bohn. — Verwandelt sich in Berührung mit dem gleichzeitig übergegangenen Wasser innerhalb 6 Wochen theilweis in ein auf dem Wasser schwimmendes, beim Destilliren Harz hinterlassendes, an der Luft, besonders im Lichte bald vollständig verharzendes, bei Luftabschluss im Dunkeln unverändert bleibendes Oel. Brandes. — Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist*. Bohn.

12. Beifufsöl. — In der Beifufswurzel, *Artemisia vulgaris. L.* — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser. — Blassgrünlichgelb, butterartig, krystallisch, leichter als Wasser, siedet über 100°; riecht durchdringend eigenthümlich, schmeckt ekelhaft bitterlich, anfangs brennend, dann kühlend. Neutral. — Ist schwer entzündlich, verbrennt aber, *angezündet*, mit hellgelber, rufsender, ekelkaften Geruch verbreitender Flamme. Verdickt sich schnell mit *verdünnter Salpetersäure*, salpetrige Säure entwickelnd und zähes, brau-

nes, in Weingeist lösliches Harz ausscheidend. — Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *Rosmarinöl*, *Terpenthinöl*, *Mohnöl*. BRETZ u. ELIESON (1826. *Taschenbuch* 1826, 61).

13. Bingelkrautöl. — Im Bingelkraut, *Mercurialis annua. L.* — Man destillirt trocknes Kraut mit Wasser (frisches Kraut liefert kein Oel). — Ist mit vielen weifsen Krystallen gemengt, färbt und verdickt sich beim Aufbewahren. RAYBAUD (1834. *J. Pharm.* 20, 461).

14. Birkenblätteröl. — In den Blättern der Birke, *Betula alba. L.* — Man destillirt sie mit Wasser, erhält 0,36 Proc. Oel auf milchigem Destillat schwimmend. — Farblos, dünnflüssig, letztes Destillat gelblich und dickflüssig, leichter als Wasser, wird bei 0° etwas trübe und dickflüssig, ist bei —5° kaum noch flüssig, bei —10° fest, nicht krystallisch, durch die Wärme der Hand schmelzbar. Riecht lieblich balsamisch, andauernd, jungen Birkenblättern und Rosenöl ähnlich, reizend. Schmeckt anfangs milde süfslich, dann eigenthümlich balsamisch, scharf, erhitzend. — Färbt sich mit der Zeit blassgelb, macht auf Papier wachsartigen Fleck, der, mit kochendem Wasser ausgezogen, eine beim Erkalten weifse Flocken abscheidende Lösung gibt. Es scheint im Oel ein wachsartiger Stoff gelöst zu sein (*Betulin*. GM.). — Löst sich in 8 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. bei 12°,5 klar auf, die Lösung wird bei 0° trübe; löst sich langsam in *Aether*, bei 0° langsam sich ausscheidend. GRASSMANN (*Repert.* 33, 337).

15. Flüchtiges Oel der Bohnen. — Bildet sich in gepulverten trocknen Bohnen (*Phaseolus communis. L.*): 1. beim Befeuchten mit Wasser, 2. beim Abdampfen ihres weingeistigen Auszuges und Vermischen des Rückstandes mit Mandelmilch. — Mit Weingeist erschöpftes Bohnenmehl bildet beim Befeuchten mit Wasser kein Oel. ED. SIMON (1842. *N. Br. Arch.* 29, 186).

16. Flüchtiges Oel des Botanybayharzes. — Man destillirt Botanybayharz (von *Xanthorroea arborea R. Brown*) mit 6 Th Wasser. — Farblos, riecht angenehm, schmeckt sehr scharf gewürzhaft. TROMMSDORFF (1826. *Taschenbuch* 1826, 9).

17. Campher von *Buphthalmum maritimum.* — In den Blüthen des an den Küsten Griechenlands wachsenden *Buphthalmum maritimum*. — Man destillirt die angenehm rosenartig riechenden Blüthen mit Wasser, cohobirt das Destillat und sammelt die aus dem bis etwa 0° abgekühlten, rosenartig riechenden Destillat sich abscheidenden Krystalle. — Gelbe, seidenglänzende, spiefsige, in der Wärme der Hand zu einem gelblichen, angenehm, aber nicht stark riechenden Oel schmelzende Krystalle — Röthet schwach Lackmus. — Löst sich in *Weingeist;* die Lösung wird durch Wasser getrübt. LANDERER (1843. *Repert.* 79, 233).

18. Cardamomenöl. — *Essence de cardamom.* — In den Cardamomen, den Samen von *Elettaria Cardamomum. Whit* u. *Mat.* — Man destillirt sie mit Wasser. — Im Wasser ist zugleich Essigsäure enthalten. WUNDER (*J. pr. Chem.* 64, 499). — Blassgelb, NEUMANN, ZELLER, spec. Gew. 0,92—0,94, schmeckt und riecht nach den Samen. Neutral. ZELLER. — Besteht wahrscheinlich aus einem flüssigen und festen Oel, da DUMAS u. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 57, 334; *J. pr. Chem.* 4, 386; *Ann. Pharm.* 14, 75) darin farblose Säulen fanden, die nach denselben aus 64,0 Proc. C, 11,4 H, 24,6 O bestehen und nach der Formel $C^{20}H^{16},6HO$ zusammengesetzt, also mit Terpenthincampher isomer oder identisch sind. — Cardamomenöl wird durch *Iod* unter Entwicklung gelbrother und grauer Dämpfe röthlichgelbbraun und dickflüssig. — Liefert mit *Salpetersäure* blassbräunlichgelbes Harz. ZELLER. HASSE. — Färbt sich mit *Vitriolöl* rothbraun, mit *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* grünlichbraun. ZELLER. — Löst sich in *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. ZELLER (*Stud. über äther. Oele.* Landau 1850).

19. Cascarillöl.

TROMMSDORFF (1833). *N. Tr.* 26, 2, 136.
VÖLKEL. *Ann. Pharm.* 35, 306; *Repert.* 80, 169.

Essence de cascarille.

In der Cascarillrinde, der Rinde von *Croton Elateria. Schw.* — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser. — Man erhält 0,35 Proc. Oel, BLEY (*Repert.* 48, 97), 0,87 Proc. TROMMSDORFF.

Eigenschaften. Dunkelgelb, TROMMSDORFF, VÖLKEL (bisweilen blau oder gelb, oder grünlich, TROMMSDORFF), erstes Destillat farblos, dünnflüssig und lichtbrechend, die spätern Destillate gelblich, dickflüssiger, das letzte sehr dickflüssig. VÖLKEL. — Spec. Gew. 0,938, TROMMSDORFF; 0,909, erstes Destillat 0,862. VÖLKEL. — Siedpunct 180° und steigend, des ersten Destillats 173°. — Riecht gewürzhaft, nach Campher, Thymian und Citronen, TROMMSDORFF, angenehm, letztes Destillat weniger angenehm, VÖLKEL, schmeckt gewürzhaft, bitterlich. TROMMSDORFF.

VÖLKEL.

	a.	b.
C	84,69	80,90
H	10,49	10,27
O	4,82	8,83
	100,00	100,00

a. mit Wasser rectificirt erstes Destillat, b. letztes Destillat. Das rohe Oel besteht aus wenigstens zwei Oelen, deren flüchtigstes wahrscheinlich sauerstofffrei ist. VÖLKEL.

Zersetzungen und Verbindungen. Wird von stärkeren *Säuren* zerstört, aber nicht von *Alkalien* zersetzt. VÖLKEL. — Liefert mit *rauchender Salpetersäure*, ohne sich zu entzünden, gelbes, wohlriechendes Harz. TROMMSDORFF.
Löst sich leicht in *Weingeist*, die Lösung röthet Lackmus. TROMMSDORFF.

20. Culilawanöl. — In der Culilawanrinde von *Cinnamomum Culilawan. Nees.* — Man destillirt sie mit Wasser. — Farblos, schwerer als Wasser, riecht nach Cajeput- und Nelkenöl. — Liefert ohne Entzündung, aber unter Erwärmung mit rauchender Salpetersäure kermesrothe Flüssigkeit, die beim Vermischen mit Wasser ziegelrothes Harz abscheidet, SCHLOSS; bläht sich beim Erhitzen mit 5 Th. rauchender Salpetersäure stark auf, entwickelt Salpetergas und gibt bei wiederholtem Destilliren 1/6 Th. des Oels betragende Kleesäure. DARYK.

21. Curcumaöl. — In der Wurzel von *Curcuma longa L.*, der langen Gilbwurzel. — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser und cohobirt das Destillat mehrere Male. Citronengelb, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. VOGEL u. PELLETIER (1815. *J. Pharm.* 1, 291).

22. Dahliaöl. — In den Georginenknollen, den Wurzeln mehrerer Arten der *Georgina*. — Man destillirt sie, zu Brei zerquetscht, mit Wasser. — Leichter als Wasser, riecht sehr stark, wie die Knollen; schmeckt süfslich, hinterher im Halse wenig scharf. — Verwandelt sich mit der Zeit in ein rothbraunes, in Weingeist unlösliches Harz. — Senkt sich in *Wasser* allmählich zu Boden, wird butterartig, undeutlich krystallisch, schmilzt beim Erhitzen und bildet beim Erkälten lange Säulen von Benzoesäure, während das davon getrennte Oel nicht weiter krystallisch wird. — Bildet mit *Wasser* eine beständige, trübe, durchs Filter fliefsende Emulsion. Löst sich in *Weingeist*; die Lösung lässt das Oel nach dem Verdunsten bernsteingelb zurück. PAYEN (1824. *J. Pharm.* 9, 384; 10, 239; Ausz. *Repert.* 20, 337).

23. Dostenöl.

KANE (1838). *Lond. Ed. Mag. J.* 13, 439; *J. pr. Chem.* 15, 157; *Ann. Pharm.* 32, 285.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Origanumöl; Essence d'origan.

Vorkommen und Gewinnung. Im braunen Dosten, *Origanum vulgare. L.* — Man destillirt das blühende Kraut mit Wasser.

Eigenschaften. Blass- bis braungelb, ZELLER; spec. Gew. 0,909, BRANDE; 0,8901—0,909, rectificirt 0,8673, KANE; 0,87—0,97, ZELLER; Siedpunct fast constant 161°, KANE. — Riecht stark nach dem Kraut, schmeckt scharf gewürzhaft. Neutral. ZELLER.

	KANE.			
C	86,71	86,08	86,33	86,18
H	11,11	11,44	11,44	11,64
O	2,18	2,48	2,23	2,18
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ist ein Gemenge von Oel und Campher, der Formel $C^{50}H^{40}O$ entsprechend. KANE.

Zersetzungen. 1. Scheidet bei längerem Stehen Campher ab. — 2. Verpufft mit *Iod* unter starker Erhitzung, Entwicklung violetter und gelbrother Dämpfe und wird dickflüssig. ZELLER. — 3. Färbt sich mit *Salpetersäure* bräunlichroth bis gelbbraun, beim Erhitzen heftig Gas entwickelnd und festes, gelbes Harz hinterlassend. HASSE. ZELLER. — 4. Färbt sich mit *Vitriolöl* dunkelblutroth. — 5. Wird mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* dunkelbraun. ZELLER. — 6. Trennt sich beim Erwärmen mit concentrirtem wässrigen *zweifach-schwefligsauren Ammoniak* oder *Natron* in einen flüssigbleibenden, den Camphenen zugehörigen Kohlenwasserstoff und eine feste, weifse Masse, die, mit Weingeist, Aether und Wasser gewaschen, als amorphes, weifses, weder Schwefel, noch Ammoniak oder Natron enthaltendes Pulver erscheint. ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 13, 169; *J. pr. Ch.* 64, 29; *Chem. Centr.* 1854, 723).

Verbindungen. Löst sich in 12—16 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. trübe auf. ZELLER.

24. Edelschafgarbenöl. — Aus *Achillea nobilis L.* — Man destillirt das blühende Kraut oder Blüthen, Kraut oder Samen mit Wasser. — Man gewinnt aus trocknen Blüthen 0,24, aus trocknem Kraut 0,26, aus Samen 0,19 Proc. Oel. — Blassgelb, dickflüssig, spec. Gew. 0,983, aus Kraut gewonnen 0,970; riecht sehr kräftig, feiner, aber ähnlich wie Schafgarbenöl, campherartig, schmeckt gewürzhaft, campherartig, bitterlich. — Gibt mit *Iod* eine durch Zusatz von Wasser braunes, brennend schmeckendes Harz abscheidende Lösung ohne Explosion und Erwärmung. — Färbt sich mit *rauchender Salpetersäure* unter Erhitzung gelb, verdickt und scheidet auf Zusatz von Wasser weiches, aufschwimmendes Harz ab. — Wird durch *Vitriolöl* rothbraun, dickflüssig; das Gemenge scheidet auf Wasserzusatz schmutziggelbes, weiches Harz aus. — Löst sich leicht in *Aether, Weingeist, flüchtigen* und *fetten Oelen.* BLEY (*N. Br. Arch.* 2, 124).

25 Flüchtiges Oel der Eicheln. — Man destillirt zerstofsene Eicheln, die Früchte von *Quercus Robur* und *pedunculata Willd.* nach vorherigem Maceriren mit Wasser. — Butterartig, leichter als Wasser, riecht eigenthümlich stark. — Scheint aus einem in Aether und einem in Weingeist von 0,85 spec. Gew. löslichem Oele zu bestehen. BENNERSCHEIDT (1831. *Br. Arch.* 36, 255).

26. Flüchtiges Hanföl. — Im Hanf, *Cannabis sativa.* — Man destillirt das frische, eben verblühte Hanfkraut und sammelt die auf milchigem, Kohlensäure enthaltenden Destillat schwimmenden Oeltropfen. — Man gewinnt 0,3 Proc. Oel. — Blassgelb, leichter als Wasser, riecht dem frischen Kraut ähnlich, schmeckt gewürzhaft, nicht brennend aber stark; sein Dampf bewirkt beim Einathmen Kopfweh, schwache Betäubung, ebenso einige Tropfen innerlich eingenommen, Wärme im Schlund und Magen, Eingenommenheit des Kopfes, Schwindel, keine Unterleibsbeschwerden. Bohlig (*Jahrb. pr. Pharm.* 3, 4. — *Repert.* 80, 308).

27. Fliederblüthenöl. Hollunderblüthenöl. — In den Fliederblüthen von *Sambucus nigra.* — Man destillirt getrocknete Blüthen mit Wasser und destillirt das Destillat wieder mehrere Male über stets frischen Mengen Blüthen, oder schüttelt sehr concentrirtes Fliederwasser mit Aether und lässt den Aether verdunsten. — Sie geben kaum 0,32 Proc. Oel. Pagenstecher. Butterartig, Lewis; krystallisch von Wachsconsistenz, grünweifs, Eliason, hellgelb, dünnflüssig, schwimmt auf Wasser, riecht stark nach den Blüthen, Pagenstecher, schmeckt bitterlich brennend, hinterher kühlend. Eliason, Pagenstecher. — Das Oel wird an der *Luft* dunkelbraun und dickflüssig. *Chlorgas* erzeugt in concentrirtem Fliederwasser anfangs dicke Nebel; später dunkelgelbe Färbung der darauf schwimmenden, zuletzt zu Boden fallenden Oeltropfen, während das Wasser starken Rettiggeruch annimmt, nach der Sättigung nur wenig Salzsäure enthält, beim Abdampfen in gelinder Wärme scharf beifsend schmeckendes, mit Krystallen gemengtes, chlorhaltiges Oel hinterlässt. — *Brom* wirkt wie Chlor, liefert ein bromhaltiges, braunes, in Wasser untersinkendes Oel. — Mit *Salzsäure* vermischtes Fliederwasser gibt beim Verdampfen etwas Salmiak; sein Ammoniakgehalt ist ein Zersetzungsproduct von einem Blüthenbestandtheil; das Oel ist ammoniakfrei. Pagenstecher (*Repert.* 73, 35). — Löst sich leicht in absolutem *Weingeist* und *Aether*, schwer in Weingeist von 0,85 spec. Gew., *Rosmarinöl* und *Wasser;* die wässrige Lösung ist neutral. Eliason (*N. Tr.* 9, 1, 246). Durch Destilliren von frisch getrockneten Fliederblüthen mit Wasser erhielt Fr. Müller (*N. Br. Arch.* 45, 153) gelbes Wasser, das mit Alkalien dunkler wurde, allmählich gelbliche, nicht krystallische Flocken absetzte, die, durch Aether aufgenommen, diesen gelb färbten und bei freiwilligem Verdunsten des Aethers als gelbliche, durchsichtige Schuppen zurückblieben, in kohlensaurem Kali mit gelber Farbe löslich, durch Essigsäure fällbar.

28. Gagelöl. — Aus *Myrica Gale. L.* — Man destillirt frische Blätter mit Wasser und cohobirt das Destillat mehrere Male. (Man gewinnt 0,65 Pr. Oel). — Bräunlichgelb, spec. Gew. 0,876, bei 17°,5 theilweis erstarrend, bei 12°,5 sich in dickliche, wenig krystallische, mit durchsichtigen, gelblichen, zähen Blättchen vermengte Masse umwandelnd. Riecht eigenthümlich balsamisch, angenehm, schmeckt anfangs milde, dann vorübergehend brennend und anhaltend zusammenziehend. Neutral. — Enthält gegen 70 Proc. Campher; besteht aus 81,75 Proc. C, 3,00 H, 15,05 O. — Löst *Iod* ohne Explosion, wird dadurch dickflüssig, olivengrün. — Verwandelt sich mit *rauchender Salpetersäure* bei gewöhnlicher Temperatur, mit gewöhnlicher *Salpetersäure* beim Erwärmen auf 100° unter Entwicklung salpetriger Säure in goldgelbe, beim Erkalten sich trübende, in Wasser nicht klar lösende, dickliche Flüssigkeit. — Gibt mit *Vitriolöl dunkelbraunes Gemenge.* — Löst sich in 40 Th. *Weingeist* von 0,875 spec. Gew. bei 15°, reichlicher in *Aether.* Rabenhorst (*Berl. Jahrb.* 35, 2, 220; *Repert.* 60, 214).

29. Galgantöl. — In der Galgantwurzel, dem Mittelstock von *Alpinia Galanga Swartz.* — Man destillirt sie gepulvert mit Wasser. — Das mit dem Oel überdestillirende Wasser riecht und schmeckt nach der Wurzel und enthält kohlensaures Ammoniak. — Gelblichweifs, rectificirt wasserhell, Vogel, braungelb, Raybaud (*J. Pharm.* 20, 455), leichter als Wasser, Vogel, Ray-

BAUD, nicht sehr flüchtig, riecht cajeputölähnlich. — Hält 73,91 Proc. C, 11,67 H und 14,42 O, ist daher dem Cajeputöl (VII, 312) ähnlich zusammengesetzt. — Verliert an der *Luft* seinen Geruch und wird dickflüssig. — Löst sich theilweis in *wässrigem Kali*, vollständig und leicht in *Weingeist* und *Aether*. A. VOGEL jun. (*Repert.* 83, 22).

30. Hedwigiaöl. — Im Balsam der *Hedwigia balsamifera* oder *Bursera balsamifera*. — Man destillirt den Balsam mit Wasser. Gelbes, durchsichtiges, auf Wasser schwimmendes, angenehm terpenthinähnlich riechendes, brennend schmeckendes Oel. — Färbt sich mit $^1/_4$ Th. *Salpetersäure* erst fleisch-, dann karmesin-, dann dunkelamaranth-roth, nach 24 Stunden braun, entfärbt sich wieder beim Vermischen mit Wasser; färbt sich beim Kochen mit 2 Th. Salpetersäure gelb und verharzt. — Färbt sich mit *Vitriolöl* erst gelb, dann gelbroth, nimmt bald brenzlichen Geruch und Geschmack an. — Färbt sich mit *Salzsäure* erst rosen-, dann amaranthroth. — Löst sich erst in mehr als 4 Th. *Weingeist* vollständig, nach jedem Verhältniss in *Aether*. BONASTRE (1826. *J. Pharm.* 12, 488).

31. Campher der Himbeeren. — Man destillirt ausgepresste Himbeeren mit Wasser, sammelt die sich nach langer Zeit aus dem Destillat scheidenden Flocken, löst sie in Aether und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. — Kleine Blättchen, die theils auf Wasser schwimmen, theils darin untersinken. — Verdampft leicht beim *Erwärmen*. Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* gelblich, ohne den Geruch zu verlieren, mit heifsem violettbraun, viel schweflige Säure entwickelnd. — Löst sich in *Wasser*, in wässrigem *Ammoniak*, in wässrigem *Kali* beim Erhitzen mit Veilchengeruch. Löst sich in *Weingeist* und *Aether*. BLEY (1837. *N. Br. Arch.* 132, 48).

32. Hyssopöl.

STENHOUSE (1842). *Phil. Mag.* 20, 274; *J. pr. Chem.* 27, 255; *Mem. chem. Soc.* 1, 43.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Ysopöl, Essence d'hysope.

Vorkommen und Gewinnung. Im Hyssop, Ysop, *Hyssopus officinalis. L.* — Man destillirt frisches Kraut oder frische Blätter mit Wasser. — Man gewinnt viel Oel. STENHOUSE.

Eigenschaften. Wasserhell, STENHOUSE, grünlichgelb. ZELLER. — Spec. Gew. 0,88—0,98. ZELLER. — Geht zwischen 142—162°,8, zuletzt gefärbt über. — Riecht eigenthümlich, schmeckt scharf, campherähnlich. STENHOUSE. — Neutral. STENHOUSE. ZELLER.

	STENHOUSE.		
	a.	b.	c.
C	84,18	81,29	80,31
H	11,05	10,95	10,45
O	4,82	7,76	9,24
	100,00	100,00	100,00

a. bei 142°, b. bei 148°,3, c. bei 168°,3 übergegangen. — Ist ein Gemenge mehrerer, wenigstens zweier Oele. STENHOUSE.

Zersetzungen. 1. Wird an der *Luft* allmählich gelblich und verharzt. STENHOUSE. — 2. Wird durch *Iod* unter Erwärmung und Entwicklung gelbrother Dämpfe röthlichgelbbraun gefärbt und verdickt. ZELLER. — 3. Liefert, mit *Salpetersäure* erhitzt, gelbes Harz, ZELLER (mit 2 Th. rauchender Salpetersäure unter Prasseln schmieriges Harz, HASSE, *Crell. Ann.* 1785, 1, 422). — 4. Wird von *Vitriolöl* dunkelgelbbraun, balsamartig verdickt. ZELLER. — 5. Auf *schmelzendes Kalihydrat* getropft, verwandelt es sich gröfstentheils in

bräunliches Harz und ein flüchtiges, nicht wie Hyssop riechendes Oel, welches auch bei wiederholtem Destilliren über Kalihydrat nicht sauerstofffrei wird. (86,65 C, 11,41 H, 1,94 O). STENHOUSE.

Verbindungen. Löst sich leicht in *absolutem Weingeist*, klar in 1–4 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. schwach opalisirend in mehr Weingeist von 0,85 spec. Gew. ZELLER.

33. Jasmincampher. — Scheidet sich aus Jasminöl beim Erkälten auf 6°,5 krystallisch ab, wird durch Pressen zwischen Papier, Lösen in Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt. — Wasserhelle, glänzende Blättchen oder weifse, durchscheinende Krümchen; talgartig weich, leichter als Wasser, schmilzt bei 12—15°, riecht schwach, angenehm, schmeckt erwärmend, campherartig. — Brennt beim *Anzünden* mit heller Flamme wie Rosencampher. — Bildet mit *Iod* beim Erwärmen braune bis dunkelrothe, bei stärkerem Erhitzen wieder grasgrün werdende Flüssigkeit. — Verflüssigt sich mit *concentrirter Salpetersäure* ohne Gasentwicklung, Färbung oder Kleesäurebildung. — Färbt sich mit *concentrirter Salzsäure* wenig gelb unter Blasenbildung und theilweiser Lösung. — Oxydirt *Kalium* nicht. — Löst sich wenig in *Wasser*, ihm Geruch ertheilend, gar nicht in *Essigsäure*, ziemlich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. HERBERGER (*Repert.* 48, 108). (Da Jasminöl meistens fettes Oel enthält, ist der Jasmincampher vielleicht eine feste Fettsäure. GM.)

34. Unächtes Jasminöl. — In den Blüthen des Pfeifenstrauchs oder unächten Jasmins, *Philadelphus coronarius. L.* — Sie verlieren ihren Geruch beim Trocknen, geben, mit Wasser destillirt, mehr widrig als angenehm riechendes Wasser, das nach längerer Zeit rosenähnlich riecht. — Man erschöpft frische Blüthen im Verdrängungstrichter mit Aether, hebt die obere ätherische Schicht von der unteren schleimigen, wässrigen Flüssigkeit ab, destillirt vorsichtig den Aether davon ab, sammelt den Rückstand in einer Schale und filtrirt ihn nach dem Erkalten; hierbei bleibt auf dem Filter gelbe, butterartige, beim Waschen mit kaltem Weingeist ihren Geruch verlierende Masse und es läuft wässrige, stark nach den Blüthen riechende Flüssigkeit ab; letztere schüttelt man mit Aether, trocknet den abgehobenen Aether mit Chlorcalcium und lässt ihn freiwillig verdunsten. — Goldgelbes Oel; riecht in Masse betäubend, im verdünnten Zustande lieblich. BUCHNER (*N. Br. Arch.* 8, 70).

35. Ingweröl.

BUCHHOLZ (1817). *Almanach* 1817, 111.
MORIN. *J. Pharm.* 9, 253; *Repert.* 20, 376.
PAPOUSEK. *Wien. Acad. Ber.* 9, 315; *J. pr. Chem.* 58, 228; Ausz. *Ann. Pharm.* 84, 352.

Essence de gingembre.

Vorkommen und Gewinnung. Im Ingwer, den Wurzelknollen von *Zingiber officinale. Rosc.* — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser.

Eigenschaften. Gelblich (roth, NEUMANN, grünlichblau, MORIN), sehr dünnflüssig. BUCHHOLZ. — Spec. Gew. 0,893. — Siedpunct 246°. — Riecht stark nach Ingwer, schmeckt brennend gewürzhaft (ziemlich milde, hinterher etwas beifsend und bitterlich, BUCHHOLZ). PAPOUSEK.

Entwässert.			PAPOUSEK.
80 C	480	81,49	81,03
69 H	69	11,72	11,58
5 O	40	6,79	1,39
$C^{80}H^{64}+5HO$	589	100,00	100,00

So nach PAPOUSEK, wenn es bei schwachem Erwärmen langsam unter 150° abdestillirt ist.

Zersetzungen. 1. Färbt sich bei stärkerem *Erhitzen* dunkler und scheidet Wasser aus. — 2. Verwandelt sich bei wiederholtem Destilliren über *wasserfreie Phosphorsäure* in gelbliches, dem Terpenthinöl ($C^{20}H^{16}$) isomeres Oel (87,99 C und 11,88 H).

Verbindungen. Mit Salzsäure. — $C^{80}H^{67}Cl^3 = 3(C^{20}H^{16},HCl) + C^{20}H^{16}$. — Man leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung in erkältetes Ingweröl, wäscht und destillirt das braune Product mit Wasser und entwässert es mit Chlorcalcium. Papousek.

			Papousek.
80 C	480	73,45	73,39
67 H	67	10,25	10,36
3 Cl	106,5	16,30	16,25
$3(C^{20}H^{16},HCl)+C^{20}H^{16}$	653,5	100,00	100,00

So nach Papousek.

36. Jonquillenöl. — Aus *Narcissus Jonquilla. L.* — Man legt frische, eben geöffnete Jonquillenblüthen lose in einen Verdrängungsapparat, erschöpft sie in diesem mit langsam durchfliefsendem Aether, trennt die durchgelaufene gelbe ätherische, auf einer grünlichen wässrigen, etwas Salz enthaltenden Lösung schwimmende Aetherschicht von der letzteren, destillirt sie im Wasserbade, presst die rückständige Lösung von den beim Destilliren und nach dem Erkalten sich warzenförmig abscheidenden Jonquillencampher ab und lässt den Aether davon freiwillig verdunsten. — Aus völlig aufgeblühten Jonquillenblüthen wird Jonquillencampher erhalten in gelblichen, geruchlosen, sublimirbaren Warzen. — Gelb, butterartig, in der Handwärme schmelzend, angenehm stark nach den Blüthen riechend. Siedpunct über 100°. — Wird beim *Aufbewahren* allmählich undurchsichtig, selbst bei 100° nicht schmelzbar, mengt sich mit gelbem, körnigen Jonquillencampher, der bei seiner Lösung in Aether sich abscheidet. Schwärzt metallisches *Eisen* bei unmittelbarer Berührung.

Braunes Jonquillenöl. — Ist in besonderen Zellen der Jonquillenblüthen enthalten, die der Aether nicht durchdringt. — Man erschöpft mit Aether ausgezogene Jonquillenblüthen mit Weingeist und destillirt den Weingeist vom Auszuge ab. — Braunes, dickflüssiges, unangenehm thranähnlich riechendes, wenige gelbe Krystalle abscheidendes, in Aether lösliches Oel. — Verbindet sich mit Alkalien und färbt sich damit dunkler. Robiquet (1835. *J. Pharm.* 21, 334).

37. Campher aus *Iris florentina.*

A. Vogel. *J. Pharm.* 1, 483.
Dumas. *J. Pharm.* 21, 191; *J. pr. Chem.* 4, 434; *Ann. Pharm.* 15, 158.

Wird Iriswurzel mit Wasser destillirt, so schwimmt auf dem Uebergegangenen Campher in weifsen Schuppen, Vogel, durch Filtriren zu trennen. Dumas. Perlglänzend, krystallisch, blättrig. Dumas.

Berechnung nach Dumas.			Dumas.
16 C	96	66,67	67,2
16 H	16	11,11	11,5
4 O	32	22,22	21,3
$C^{16}H^{16}O^4$	144	100,00	100,0

Löst sich nicht in Wasser. Dumas. — Löst sich leicht in Weingeist, die Lösung riecht angenehm nach Veilchen, wird durch Wasser milchig. Vogel.

39. Kaffeeöl. — Im gerösteten Kaffee. — Man lässt gelinde gerösteten Kaffee mit 10 Th. Wasser übergossen 2 Stunden stehen und destillirt darauf das Ganze aus einer Retorte, welche mit 4, durch Röhren mit einander verbundenen Vorlagen in Verbindung steht, sammelt den Inhalt der dritten Vorlage, der aus festem, geruchlosen Oel und stark gewürzhaft nach Kaffee riechendem,

wässrigen Destillat besteht, schüttelt letzteres 5mal nacheinander mit je 1/5 Maafs Aether, hebt diesen jedesmal nach 1/4stündigem Stehen ab und lässt ihn freiwillig verdunsten. — Vortheilhaft füllt man die zweite und dritte Vorlage mit Chlorcalciumstücken, verbindet sie mit der vierten mittelst eines Chlorcalciumrohrs, kühlt diese auf 20—30° während des Destillirens ab, zieht ihren Inhalt wie vorhin mit Aether aus und lässt diesen freiwillig verdunsten. — Es destillirt gleichzeitig ein flüchtiger, brenzlicher Kohlenwasserstoff über und sammelt sich in der letzten Vorlage in um so gröfserer Menge an, je stärker der Kaffee geröstet wurde. — Pomeranzengelbes, sehr stark nach Kaffee riechendes Oel. — Besteht aus zwei Oelen, von denen das eine weniger flüchtig und flüssig als das andere ist und durch Veränderung des andern wohlriechenden gebildet zu sein scheint. PAYEN (*Compt. rend.* 23, 244; *J. pr. Chem.* 38, 478; *N. Ann. Chim. Phys.* 26, 116 Ausz. *N. J. Pharm.* 10, 270).

39. Kalmusöl.

TROMMSDORFF (1809). *Ann. Chim.* 81, 332; *A. Tr.* 18, 2, 122.
SCHNEDERMANN. *Ann. Pharm.* 41, 374.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence d'acore.

Vorkommen und Gewinnung. In den Kalmuswurzeln, den Wurzelstöcken von *Acorus Calamus. L.* — Man destillirt frische oder nicht zu alte getrocknete, zerkleinerte Wurzeln mit Wasser. — Man gewinnt 1 Proc. Oel, MARTIUS (*Repert.* 39, 240), 1,09 Proc., BLEY (*Repert.* 48, 96), von trocknen einjährigen Wurzeln 1,36, von frischen, wenig getrockneten Wurzeln 0,73 Proc. VAN HEES (*Pharm. Centralbl.* 1847, 380).

Eigenschaften. Blass- bis dunkelgelb, TROMMSDORFF, MARTIUS, hellbräunlichgelb, BLEY, blass- bis röthlichgelb und braun. ZELLER. (Flüchtigstes Oel farblos. SCHNEDERMANN). — Spec. Gew. 0,899 bei 25°, TROMMSDORFF, 0,89—0,94, ZELLER, 0,950—0,984. VAN HEES. — Siedpunct 195° (nachdem der flüchtigste Theil des Oels abdestillirt ist). SCHNEDERMANN. — Riecht stark durchdringend, der Wurzel ähnlich, schmeckt gewürzhaft bitter, brennend, schwach campherartig. TROMMSDORFF. — Neutral. ZELLER.

	SCHNEDERMANN. a.	SCHNEDERMANN. b.
C	80,82	79,53
H	10,89	10,28
O	8,29	10,19
	100,00	100,00

a. bei 195°, b. bei 260° übergegangen. Besteht aus verschiedenen, nicht zu trennenden Oelen: das flüchtigste mit 1½ Proc. Sauerstoff ist im reinen Zustande wahrscheinlich $C^{20}H^{16}$, das schwerer flüchtige, bei 260° siedende ein Gemenge von Harz und Oel, das beim Erhitzen zersetzt übergeht und Harz zurücklässt. SCHNEDERMANN.

Zersetzungen 1. Wird am *Licht* dunkler. TROMMSDORFF. — 2. Verdickt sich an der *Luft*, wird schwach sauer, scheidet aber keinen Campher ab. HASSE (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422). — 3. Entwickelt mit *Iod* wenig graugelbe Dämpfe ohne Explosion bei schwacher Erwärmung und verwandelt sich in zähe, röthlichgelbbraune Masse. ZELLER. — Nimmt 1,52 Th. *Brom* auf und färbt sich schwarzgrün. KNOP (*Chem. Centralbl.* 1854, 498). — 5. Färbt sich mit *Salpetersäure* gelblichrothbraun, wird zu festem, HASSE, sprödem, brüchigen Harz. ZELLER. — 6. Verharzt mit *Vitriolöl.* — 7. Färbt sich mit *weingeistigem Kali* röthlichgelbbraun. — 8. Gibt mit *zweifach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure dunkelbraune, dickliche, trübe Masse. ZELLER.

Löst sich klar in absolutem *Weingeist* und in 1 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew.

40. Kamillenöl.

ZELLER (1827). *Repert.* 25, 467. — *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.
STEER. *Repert.* 61, 85.
BORNTRÄGER. *Ann. Pharm.* 49, 244; Ausz. *Repert.* 90, 215.

Essence de camomille bleue.

Vorkommen und Gewinnung. In den Kamillen, den Blüthen von *Matricaria Chamomilla. L.* — Man destillirt sie frisch getrocknet mit Wasser oder mit Wasserdampf. — Man bedient sich beim Destilliren einer zinnernen Vorlage, in welcher sich alles Oel auf dem gleichzeitig übergegangenen Wasser ansammelt, während es sich in gläsernen Vorlagen zum Theil an die Wandungen derselben fest anlagert. — Das Destilliren mit Dampf ist dem mit Wasser vorzuziehen, da hierbei kein Anbrennen der stark aufquellenden Kamillen möglich ist; man muss den Dampf jedoch ununterbrochen durchleiten, um ein Zusammenkleben der Kamillen zu verhindern, welches das Durchströmen des Dampfes erschwert. STEER. — Das mit dem Oel übergehende Wasser enthält ein fast farbloses Oel, das anders als das aufschwimmende Oel riecht und dem Wasser durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann; es bleibt nach dem Verdunsten des angewandten Aethers zurück. BORNTRÄGER. Das mit dem Oel überdestillirte Wasser enthält Essigsäure. HAUTZ (*J. pr. Chem.* 62, 317).

Die Ausbeute an Kamillenöl vermindert sich mit dem Alter der Kamillen; man erhält aus trocknen Kamillen 0,113 Proc. GUMPRECHT (*Br. Arch.* 7, 108), aus 4jährigen Kamillen bei 4maligem Destilliren 0,04 Proc., aus frisch getrockneten bei 2maligem Destilliren mit Dampf und Aufsammeln des Destillats in zinnernen Vorlagen 0,416 Proc. Oel. STEER.

Eigenschaften. Dunkelblau, lasurblau, fast undurchsichtig, bei 12° völlig flüssig, bei 5° dickflüssig, ZELLER, bei —4° honigdick, bei —6° fest, BIZIO (*Brugn. Giorn.* 19, 360), bei —10 bis 12° fest, bei —5° wieder schmelzend. ZELLER. Wird unter 0° nur dickflüssig, ohne zu erstarren. BORNTRÄGER. — Spec. Gew. 0,92—0,94. — Riecht stark nach Kamillen, schmeckt gewürzhaft erwärmend. Neutral. ZELLER.

	BORNTRÄGER.		
	a.	b.	c.
C	79,83	79,56	78,26
H	10,64	10,83	
O	9,53	9,61	
	100,00	100,00	

a. rohes Oel; b, rectificirtes, flüchtigstes, c. zuletzt überdestillirtes Oel. — Ist fast wie gemeiner Campher zusammengesetzt. GERHARDT (*Traité* 4, 353).

Zersetzungen. 1. Wird an der *Luft* und im *Lichte* grün bis braun, zuletzt schmierig. — Behält seine Farbe an der Luft und im Lichte um so länger, je frischer die dazu verwandten Kamillen waren. ZELLER. — 2. Lässt beim Destilliren wenig braunes Harz; destillirt mit Wasser von Anfang bis zu Ende blau gefärbt über, während das übergehende Wasser farblos ist. BORNTRÄGER. — 3. Entwickelt mit *Iod* ohne Verpuffen Wärme und wenige gelbröthliche Dämpfe, wird grünlich bis gelbbraun, zähflüssig, zuletzt fest und bröcklich. ZELLER. — 4. Färbt sich mit *rauchender Salpetersäure* dunkelbraun und lässt durch Wasser ein nach Moschus riechendes gelbbraunes Harz abscheiden, HASSE (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422); färbt sich mit Salpetersäure von 1,28 spec. Gew. grün, dann dunkelrothbraun, beim Erwärmen heftig Gas entwickelnd, sprödes, brüchiges Harz hinterlassend. ZELLER. — 5. Wird mit *Vitriolöl* dunkelrothbraun, bildet weiches Harz, ZELLER; das Gemenge mit Wasser gemischt, entzündet sich unter Explosion, HASSE (*Crell. Ann.* 1786, 2, 36). — 6. Färbt sich mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* gelbbraun und verdickt. ZELLER.

Löst sich in 8—10 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew., ZELLER, leicht in *Aether* mit blauer Farbe. BORNTRÄGER.

41. Kapuzinerkressenöl.

MÜLLER (1838). *Ann. Pharm.* 25, 209; *N. Br. Arch.* 14, 265; *Repert.* 70, 286.
BERNAYS. *Repert.* 88, 382.
CLOEZ. *Recueil des trav. de la Soc. d'emul. p. l. scienc. pharm.* 1847, 41; Ausz. *N. J. Pharm.* 12, 69.

Huile essentielle de capucine.

In der Kapuzinerkresse, *Tropaeolum majus. L.* — Man destillirt sie mit Wasser (besonders die Samen, BERNAYS), erhält 2,17 Proc. Oel, MÜLLER. — Das mit dem Oel übergehende Wasser entwickelt beim Erhitzen mit Zink und Vitriolöl Hydrothion. BERNAYS.

Gelb, MÜLLER, BERNAYS, schwerer als Wasser, BERNAYS, CLOEZ. Siedpunct zwischen 120—130°. CLOEZ. Riecht eigenthümlich, stark gewürzhaft, Augen und Nase reizend, MÜLLER, wie Knoblauchöl, BERNAYS. Schmeckt scharf brennend, MÜLLER, stechend, BERNAYS, reizt die Haut in viel höherem Grade als Senföl. MÜLLER. — Enthält *Schwefel*, BERNAYS, CLOEZ, aber keinen *Phosphor*, wie BRACONNOT glaubte. BERNAYS. — Wäre somit V, 223 aufzuführen gewesen. KR.

42. Flüchtiges Oel des Balsams von Lançon. — Man destillirt den Balsam mit Wasser. — Blassbernsteingelb, rectificirt farblos, durchsichtig, leichter als Wasser, erstarrt bei —12°, riecht eigenthümlich nach Lohe, schmeckt scharf, aber schwächer als Terpenthinöl, etwas bitter. Wird bei 20° mit $^1/_4$ Th. *Salpetersäure* gemengt, in 5 Minuten rosenroth, in 10 weinroth, in 20—25 dunkelviolett, zuletzt blau. — Löst sich in 10—12 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. etwas trübe, in *Aether* nach jedem Verhältniss klar. BONASTRE (1829. *J. Pharm.* 15, 668).

43. Lavendelöl.

THÉNARD (1811). *Mém. de la Soc. d'Arc.* 2, 32.
SAUSSURE. *Ann. Chim. Phys.* 4, 318. — *Ann. Chim. Phys.* 13, 273; *Schw.* 29, 172. — *Pogg.* 25, 370; *Bibl. univ.* 49, 159; *Ann. Pharm.* 3, 163; *Ann. Chim. Phys.* 49, 159.
VAUQUELIN. *Ann. Chim. Phys.* 19, 279; *Schw.* 35, 435; *N. Tr.* 7, 1, 286.
KANE. *Lond. Ed. Mag. J.* 13, 444; *J. pr. Chem.* 15, 163; *Ann. Pharm.* 32, 287.
BELL. *Pharm. J. Trans.* 8, 276; *J. chim. méd.* 25, 487; *Pharm. Centralbl.* 1849, 191.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence de lavande; Lavandelöl; Lavendelessenz.

Vorkommen. In den Blüthen und Blättern der Lavendel, *Lavandula angustifolia. Ehrhardt.* — Man unterscheidet a. *Lavendelöl*, in den Blüthen und Blättern der *Lavandula angustifolia, Ehrhardt*, und b. *Spiköl, Huile d'aspic*, in den Blüthen und Blättern der *Lavandula latifolia. Ehrhardt.*

Gewinnung. Man destillirt von ihren Stielen abgestreifte frische oder getrocknete Lavendelblüthen mit Wasser oder mit Dampf und benutzt das dabei neben dem Oel übergehende Lavendelwasser zu folgenden Destillationen. — Die Ausbeute von Oel schwankt, je nach Beschaffenheit der Blumen, nach der davon abdestillirten Menge Wasser, so wie nach der Gröfse der angewendeten Mengen; bei Anwendung kleinerer Mengen der Blumen ist der Verlust an Oel gröfser, als bei Anwendung gröfserer Mengen. — Die Güte des Oels wird bedeutend erhöhet, wenn nur die abgestreiften Blüthen ohne Stengel destillirt werden, denn der im käuflichen Oele oft bemerkbare üble Geruch rührt von den Stielen her, die, für sich destillirt, ein Oel liefern, das diesen üblen Geruch in hohem Grade besitzt. BELL. — Man gewinnt aus trocknen Blumen 1 Proc. Oel, VAN HEES (*Pharm. Centralbl.* 1847, 380), 1,4 Proc BELL.

Eigenschaften. a. des Lavendelöls: Blassgelb, sehr dünnflüssig. Spec. Gew. 0,87—0,94, ZELLER; 0,893, PFAFF *(Syst. d. Mat. med.)*; 0,936, LEWIS *(Thomsons's Syst.)*; 0,898 bei 20°, rectificirt der erste $^1/_6$ Th. des Destillats 0,877, SAUSSURE; 0,9174, bei 185—188° überdestillirt 0,8865—0,8745, KANE; käufliches Oel 0,917, selbst dargestelltes 0,892. VAN HEES. — Siedpunct 185 bis 188°. KANE. Dampfspannung: $7^{mm},3$ Quecksilberhöhe bei 13°,75. SAUSSURE. Riecht angenehm nach den Blüthen, weniger angenehm, wenn Stiele und Blüthen destillirt sind, BELL; schmeckt brennend, bitterlich, scharf und gewürzhaft. — Neutral gegen Pflanzenfarben. ZELLER. Scheidet beim Erkalten Campher ab. BIZIO *(Brugn. Giorn.* 19, 369).

b. des *Spiköls:* Gelb, dünnflüssig; spec. Gew. 0,87—0,89. ZELLER. — Riecht weniger angenehm als Lavendelöl, mehr terpenthinartig.

	SAUSSURE.	KANE.	
	a.	b.	c.
C	75,50	75,77	79,45
H	11,07	11,73	11,30
O	13,07	12,50	9,25
	99,64	100,00	100,00

a. soll 0,36 Proc. N enthalten; b. bei 185°, c. bei 188° übergegangen. — Ist ein Gemenge von flüchtigem Oel und Campher, der Formel $C^{15}H^{14}O^2$ entsprechend, von dem das spec. schwerere Oel mehr enthält. — Lavendelöl von Murcia enthält $^1/_2$ Th., englisches Lavendelöl $^1/_4$ Th. Campher. Spanisches Lavendelöl enthält $^1/_4$ Th. Campher. PROUST. — Der Lavendelölcampher ist dem gemeinen Campher identisch. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 50, 225).

Zersetzungen. 1. Bildet bei längerem *Erhitzen* über seinen Siedpunct etwas Essigsäure. GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* 1841, 21; *Instit.* 369, 21). — 2. Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur *Sauerstoffgas* in bedeutender Menge und scheidet Kohlensäure aus. — Verschluckt bei 24° von Sauerstoff: in den ersten 12 Stunden nichts, in den beiden folgenden Tagen täglich 1,39 Maafs, in der folgenden Woche täglich 6,17 Maafs; zusammen in $4^1/_2$ Monat 111 Maafs, in folgenden 30 Monaten 8 Maafs, also in $34^1/_2$ Monaten 119 Maafs; hat dagegen 22,1 Maafs Kohlensäure gebildet und ist etwas gelblich geworden. — Verschluckt im Schatten über Quecksilber in 4 Wintermonaten unter 12° 52 Maafs Sauerstoff und bildet 2 Maafs Kohlensäure. SAUSSURE. — Verschluckt *beleuchteten Sauerstoff*, enthält oxydirende Eigenschaften und röthet Lackmus. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 52, 187), — 3. Erhitzt sich, mit $^1/_5$ Maafs Wasser vermischt, bei langsamem Zusatz von *Brom*, lässt die Farbe des Broms verschwinden, bis auf 100 Th. rectificirtes Oel 217 Th. = etwa 4 At. Brom verbraucht sind. G. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 263, 365; *J. pr. Chem.* 61, 20). — 4. Entwickelt mit *Iod* sehr lebhaft gelbrothe Dämpfe, wird röthlich gelbbraun, dickflüssig, nimmt balsamisch-säuerlichen Geruch an. ZELLER. Zersetzt sich nur langsam mit Iod in der Kälte, GUYOT (*J. chim. méd.* 12, 487), bildet nach 1—2 Stunden ein dickes, im übrigen Oel sich leicht lösendes Gemenge. GUYOT (*J. phys.* 5, 230). — Erhitzt sich damit explodirend, Iod verflüchtigend. WALCKER (*Pogg.* 6, 126). — Spiköl zersetzt sich wie Lavendelöl mit Iod, aber weniger heftig fulminirend. ZELLER. — 5. Färbt sich mit *Salpetersäure* bräunlich bis röthlichbraun, bildet beim Erhitzen des Gemenges unter starker Gasentwicklung gelbes, weiches Harz, ZELLER, und Kleesäure, v. GROTTHUSS (*N. Gehl.* 8, 709). — Spiköl wird, mit Salpetersäure gemengt, blassgelb bis gelb und beim Erhitzen unter Gasentwicklung balsamartig verdickt. ZELLER. — 7. Verdickt sich mit *Vitriolöl* und wird dunkelrothbraun. ZELLER. — 8. Wird durch *Salzsäuregas* schwärzlich, THÉNARD, röthlichschwarz bis schwarz, specifisch schwerer aber nicht fest. SAUSSURE. — Verschluckt 68,7 Maafs Salzsäuregas, THÉNARD, 210 Maafs ohne gesättigt zu sein. SAUSSURE. — 9. Trübt sich mit *Ammoniakgas*, bei 20° 47 Maafs verschluckend. SAUSSURE. — 10. Gibt beim Destilliren mit 24 Th. Wasser und 8 Th. *Chlorkalk* unter Kohlensäureentwicklung aufschäumend Chloroform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485). — 11. Bildet beim Destilliren mit *unterbromigsaurem Kalk* Bromoform. CHAU-

TARD (*Compt. rend.* 34, 487). — 12. Färbt sich mit *zweifach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure grünlich bis braungelb, zum Theil sich verharzend. ZELLER. — 13. Gibt beim Kochen mit trocknem *Nitroprussidkupfer* schiefergrauen Absatz, sich je nach Menge des Oels dunkler färbend. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57). — 14. Entfärbt sehr dünne Schichten *Schwefelblei*, daraus schwefelsaures Bleioxyd bildend. WILLIAMS (*J. pr. Ch.* 59, 504). — 15. Bräunt sich bald beim Schütteln mit 1/6 *Sublimat*, ohne viel davon zu lösen. SIMON (*Pogg.* 37, 857).

Verbindungen. Löst sich in *Eisessig.* — 80 Maafs Oel mit 80 Maafs Essigsäure von 1,075 spec. Gew. geschüttelt, nehmen um 45 Maafs zu und lassen schwächere, ölhaltende Essigsäure, welche, mit 80 Maafs frischem Oel geschüttelt, 110 Maafs Essigsäure enthaltendes Oel erzeugen, während 5 Maafs noch schwächere Essigsäure, die viel durch Wasser abscheidbares Oel hält, bleiben. Das mit Essigsäure beladene Oel verliert beim Schütteln mit gleichviel Wasser die meiste, beim Schütteln mit der vierfachen Wassermenge alle Essigsäure, durch deren Vermittlung etwas Oel in Wasser gelöst wird. VAUQUELIN.

Löst sich nach jedem Verhältniss in *absolutem Weingeist* und in Weingeist von 0,85 spec. Gew., ZELLER, von 0,83 spec. Gew. SAUSSURE. Löst sich in 2,5 Th. *Weingeist* von 0,887 bei 20°. SAUSSURE. — Spiköl löst sich wie Lavendelöl in Weingeist. ZELLER.

44. Lindenblüthenöl.

BROSSAT (1820). *J. Pharm.* 6, 396; Ausz. *Repert.* 58, 105.
LANDERER. *Repert.* 58, 103.
BUCHNER. *N. Br. Arch.* 8, 70.
WINCKLER. *Pharm. Centralbl.* 1837, 781; Ausz. *Repert.* 70, 161.

Vorkommen und Darstellung. In den Blüthen der Linde, *Tilia europaea. L.* — Man destillirt frische, eben geöffnete Lindenblüthen mit Wasser und cohobirt das milchigtrübe Destillat über neuen Mengen frischer Blüthen, BROSSAT, LANDERER, oder mischt das Destillat mit Kochsalz, schüttelt es mit Aether, lässt die davon abgenommene Aetherschicht freiwillig verdunsten und rectificirt das zurückbleibende Oel über Chlorcalcium. WINCKLER. — Erschöpft man frische Lindenblüthen im Verdrängungsapparat mit Aether, entwässert die durchlaufende ätherische Lösung mit Chlorcalcium und destillirt den Aether ab, so bleibt ein beim Erkalten erstarrender, grüngelber, gewürzhaft riechender, gröfstentheils aus Wachs und Blattgrün bestehender Rückstand, dem Aether seinen Lindenblüthgeruch entzieht; die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten etwas Wachs und Blattgrün, aber fast gar kein Oel. BUCHNER. — Man gewinnt 0,1 Proc. Oel, HERBERGER (*Repert.* 66, 1), 0,042 Proc. WINCKLER.

Eigenschaften. Farblos, dünnflüssig, LANDERER, WINCKLER, gelblich, BROSSAT; leichter als Wasser, leicht flüchtig, LANDERER; riecht stark nach frischen Blüthen, WINCKLER, höchst angenehm, schmeckt süfslich. LANDERER.

Zersetzungen. 1. Röthet sich am *Lichte.* LANDERER. — 2. Verändert sich wenig an der Luft. WINCKLER. — 3. Löst *Iod* ohne Erhitzung zur braunen, in Weingeist und Aether nach jedem Verhältniss löslichen Flüssigkeit. WINCKLER.

Löst sich in *Weingeist.* LANDERER.

45. Lorbeeröl.

BONASTRE (1824). *J. Pharm.* 10, 36. — *J. Pharm.* 11, 3.
BRANDES. *N. Br. Arch.* 22, 160.

Vorkommen und Gewinnung. In den Lorbeeren, den Früchten von *Laurus nobilis. L.* — Man destillirt zerstofsene Lorbeeren mit Wasser, BONASTRE, BRANDES, oder schichtet sie zerstofsen mit Stroh und destillirt sie mit Wasser-

dampf. Forcke (*N. Br. Arch.* 17, 177). — Man destillirt sie mit Wasser und etwas Vitriolöl, um durch letzteres Stärke und Schleim zu zerstören. Bonastre. — Man gewinnt 0,26 Proc. Oel, Bley (*Repert.* 48, 96).

Eigenschaften. Blassgelb, Bonastre, Brandes; flüchtigstes oder mit Wasser rectificirtes Oel wasserhell, fixeres gelblich, Brandes. Leichter als Wasser, Bonastre, spec. Gew. 0,914 bei 15°; des flüchtigsten Oels 0,857, des fixeren 0,885. Brandes. Bei 31° flüssig, bei 12°,5 halbfest, in der Kälte ganz fest, schmutzigweifs. Bonastre. — Riecht nach Lorbeeren; flüchtigstes Oel Cajeputöl ähnlich, fixeres ebenso, aber minder rein, mit Wasser rectificirtes zugleich campherartig, Brandes, beim Destilliren der Lorbeeren mit Schwefelsäure und Wasser erhalten, weniger angenehm, brenzlich. Bonastre. Schmeckt stark und bitter. Bonastre. Ist neutral (rohes Oel schwach sauer). Bonastre.

	Brandes.				
	a.	b.	c.	d.	e.
C	80,60	80,55	80,56	78,85	82,14
H	11,76	11,26	9,30	11,14	11,54
O	7,74	8,19	10,14	10,01	6,32
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a. beim Rectificiren des rohen Oels für sich zuerst, b. beim Rectificiren des rohen Oels mit Wasser übergegangen; c. höher siedendes, d. am höchsten siedendes, e. beim Rectificiren des rohen Oels mit concentrirtem wässrigen Kali erhaltenes Oel. — Letzteres besitzt die Zusammensetzung des rohen Campheröls. Brandes.

Zersetzungen. 1. Verschluckt an der *Luft* Sauerstoff. Brandes. — 2. Gibt mit 2 Th. *rauchender Salpetersäure* unter Aufschäumen gelbes, weiches, auf Zusatz von Wasser sich abscheidendes Harz. Hasse (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422). — 3. Scheidet beim Schütteln mit *Kali* nach einiger Zeit aufschwimmendes Oel und braungefärbte, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure einen weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag erzeugende Flüssigkeit ab. Gibt beim Destilliren mit *wässrigem Kali* nach Campher und Cajeputöl, doch nicht sehr durchdringend riechendes, neutrales Oel (e). Brandes.

Verbindungen. Gibt, mit *Ammoniak* gemengt, trübe, mit *Aetzbaryt* geschüttelt, dickflüssige, weifse Flüssigkeit. Brandes. — Löst sich leicht in *Weingeist.* Das am wenigsten flüchtige Oel löst sich nur theilweis in *Weingeist*, *wässrigem Kali* und *Ammoniak*, braunes Oel zurücklassend, während die weingeistige Lösung krystallische Substanz, die kalische Lösung eine beim Uebersättigen mit Salzsäure sich ausscheidende, in Weingeist und Ammoniak lösliche, die ammoniakalische Lösung eine mit Chlorcalcium weifs niederfallende Substanz aufgelöst enthält. Brandes.

Löst sich leicht in *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*; löst beim Erwärmen *Talg* und *Wachs*. Brandes.

46. Campher der Maiblumen (*Convallaria Majalis. L.*). — Man destillirt in den Helm der Blase gehängte frische Blumen mit der 6fachen Gewichtsmenge Wasser, sammelt den auf dem wenig trüben, nach einigen Tagen lieblich, in der Nähe jedoch unangenehm riechenden, Kopfweh erzeugenden, nicht sauer reagirenden Wasser angesammelten Campher. — Strahlig krystallische Masse. Herberger (1836. *Repert.* 52, 397).

47. Majoranöl.

Kane (1838). *Lond. Ed. Mag. J.* 13, 439; *J. pr. Chem.* 15, 157; *Ann. Pharm.* 32, 285.

Zeller. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence de marjolaine.

Vorkommen und Gewinnung. Im Majorankraut, *Origanum majorana. L.* — Man destillirt es mit Wasser. — Ist erst durch wiederholtes Destilliren von gelöstem Campher zu befreien. KANE. — Das mit dem Oel übergehende Wasser enthält Essigsäure. HAUTZ (*J. pr. Chem.* 62, 317).

Eigenschaften. Gelbgrün bis braungrün, ZELLER; spec. Gew. 0,8901, rectificirt 0,8673 KANE, 0,89 ZELLER; Siedpunct fast constant 163°. KANE. — Riecht höchst durchdringend nach dem Kraut, schmeckt erwärmend, scharf, schwach bitterlich. — Ist schwach sauer. ZELLER.

	KANE.	
	a.	b.
C	86,32	84,48
H	11,41	10,80
O	2,27	4,72
	100,00	100,00

a. rectificirt, b. bei 173°,3 übergegangen.

Zersetzungen. 1. Scheidet beim *Erkälten* auf —15° Campher ab. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 20, 2, 24). — 2. Entwickelt mit *Iod* unter Erhitzung ohne Fulmination gelbrothe Dämpfe, wird röthlichgelbbraun, verdickt balsamartig, nimmt säuerlich-balsamischen Geruch an. — 3. Wird mit *Salpetersäure* rothbräunlich gefärbt und unter rascher Gasentwicklung beim Erhitzen balsamartig verdickt. — 4. Färbt sich mit *Vitriolöl* schwach blauröthlich. — 5. Färbt sich mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* grünlichbraungelb, harzige Flocken ausscheidend. ZELLER.

Verbindungen. Löst sich in 1 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. klar, in 2 oder mehr Theilen schwach opalisirend. ZELLER.

48. Majorancampher.

GÜNTHER (1783). *Alm.* 1783, 134.
MULDER. *J. pr. Chem.* 17, 103; *Ann. Pharm.* 31, 69.

Bereits 1686 von KRÜGER (*Miscell. Nat. Cur. Germ. Dec.* 2, *Ann.* 5, *Obs.* 38), NEUMANN (*Chymia medica* 2, 1, 282) und DEHNE (*Crell. chem. J.* 1, 41) in altem Majoranöl beobachtet.

Bildung. Beim Aufbewahren des Majoranöls in schlecht verschlossenen Gefäfsen. GÜNTHER. MULDER.

Eigenschaften. Weifse, harte Krystalle, MULDER, spröde, GÜNTHER, schwerer als Wasser, MULDER; schmilzt und verflüchtigt sich vollständig, MULDER, sublimirt dabei in Blättern wie Benzoesäure. GÜNTHER. Riecht und schmeckt wie das Oel. GÜNTHER.

	MULDER.
C	60,07
H	10,70
O	29,23
	100,00

Ist nach der Formel $C^{14}H^{15}O^5$ zusammengesetzt. MULDER.

Zersetzungen. 1. Verliert beim *Erhitzen* auf 112° ohne trübe zu werden 1,42 Proc. Wasser, MULDER, verdampft nicht so leicht als Campher. GÜNTHER. — 2. Brennt beim *Entzünden* mit Flamme, MULDER, die nicht rufst. GÜNTHER. — 3. Wird von *Vitriolöl* roth gefärbt. MULDER.

Verbindungen. Löst sich in kochendem *Wasser.* GÜNTHER. MULDER. — Verschluckt 12,95 Proc. *Salzsäuregas*, eine stark sauer reagirende Verbindung bildend, aus deren weingeistiger Lösung salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber ausscheidet. MULDER. — Löst sich in 10 Th. concentrirter Salpetersäure. GÜNTHER. — Löst sich in *wässrigem Kali.* Verschluckt kein *Ammoniakgas.*

Mulder. — Löst sich in *Weingeist* und *Aether*, Mulder, in 10 Th. Weingeist, ohne dass die Lösung durch Wasser getrübt wird. Günther. — Löst sich in 10 Th. *Terpenthinöl*, in 10 Th. kochendem *Mandelöl*, aus letzterer Lösung nach einiger Zeit krystallisirend. Günther.

49. Massoyöl. — In der Massoyrinde von *Cinnamomum Kiamis. Nees.* — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser und trennt vom milchigen Destillat ein darauf schwimmendes und ein darin neben einem Campher untersinkendes Oel.

1. *Leichtes Oel.* Fast farblos, dünnflüssig, durchsichtig, riecht gewürzhaft, dem Sassafrasöl ähnlich, schmeckt scharf und stechend. — Färbt sich mit *concentrirter Salpetersäure* fleischroth, zuletzt kirschroth. — Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *concentrirter Essigsäure*, aus letzterer Lösung beim Vermischen mit 3 Th. Wasser sich ausscheidend.

2. *Schweres Oel.* Dickflüssiger, weniger flüchtig als 1; riecht schwächer und schmeckt ebenso stark als 1, nach Sassafrasöl; trübt sich und verdickt bei —10°, wird aber nicht krystallisch. — Färbt sich mit *kalter Salpetersäure* fleischroth, bildet, damit erhitzt, wenig Kleesäure ausscheidendes, nicht bitter schmeckendes Gemenge. — Löst sich nach allen Verhältnissen in *Weingeist*, *Aether*, *concentrirter Essigsäure*, aus letzterer Lösung durch Wasser fällbar. Mengt sich unvollkommen mit *wässrigem Kali*, *Natron*, *Ammoniak*, *Baryt* und *Strontian*, wird, mit den beiden letzteren geschüttelt, weifs, trübe und dick, trennt sich aber wieder in der Ruhe.

3. *Massoycampher.* — Weifses Pulver, schwerer als Wasser, weniger weich anzufühlen als fette Substanzen. — Wird durch Reiben nicht electrisch, ist geruchlos, fast geschmacklos. — Ist dem Laurin und Caryophyllin verwandt. — Wird durch *Salpetersäure*, vielleicht nur wegen Oelgehalts, blassgelb gefärbt. — Löst sich in heifsem *Weingeist* und in *Aether*. Bonastre (1829. *J. Pharm* 15, 204).

50. Maticoöl. — In den Blättern des in Guiana wachsenden *Piper asperifolium. Ruiz u. Pav.* — Man destillirt die Blätter mit Wasser und sammelt das im milchigen Destillate langsam zu Boden sinkende Oel. — Blassgrün, dicklich, kräftig und anhaltend riechend, anhaltend campherartig schmeckend. — Wird beim Aufbewahren dicker, zuletzt krystallisch, durch *Salpetersäure* dunkelbernsteingelb und verharzt. — Löst sich in *Vitriolöl* zu einer carminrothen, durch Zusatz von Wasser milchweis werdenden Flüssigkeit. — Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*, nicht in *wässrigem Kali* und *Ammoniak*. Hodges (1844. *Phil. Mag. J.* 25, 204; *Mem. chem. Soc.* 1, 123).

51. Oel des Meccabalsams. — Von *Balsamodendron gileadense. Kunth.* — Man erhält durch Destilliren mit Wasser 10 Proc. Oel, Bonastre, 30 Proc., Trommsdorff (*N. Tr.* 16, 1, 72). — Wasserhell, dünnflüssig, Bonastre, Trommsdorff; spec. Gew. 0,876; erstarrt nicht bei —12°; riecht stark terpenthinartig, Bonastre, angenehm wie der Balsam, Trommsdorff, schmeckt stark, etwas stechend, nicht bitter, aber kühlend. Bonastre. Neutral. Hält 80,03 Proc. C, 11,50 H, 8,42 O. Trommsdorff. — Brennt beim *Anzünden* mit heller Flamme. Löst *Iod* mit brauner Farbe ohne Explosion. Trommsdorff. Färbt sich mit *concentrirter Salpetersäure* fast gar nicht, Bonastre, mischt sich ruhig damit; die Mischung erwärmt sich nach einiger Zeit, salpetrige Säure entwickelnd und scheidet auf Zusatz von Wasser sprödes, angenehm moschusähnlich riechendes, blassgelbes Harz ab. Trommsdorff. Färbt sich mit *Vitriolöl* safranroth, Bonastre, dunkelroth ohne Wärmeentwicklung; die Mischung scheidet auf Zusatz von Wasser angenehm riechendes, blassgelbes Harz ab. Trommsdorff. — Löst sich trübe in 12 Th. *Weingeist*, Bonastre, klar nach allen Verhältnissen in *Aether*, leicht in *Steinöl*, *fetten Oelen*, *concentrirter Essigsäure*, Trommsdorff, nicht in *wässrigem Kali*, Trommsdorff, *Natron* und *Ammoniak*. Bonastre (*J. Pharm.* 18, 97).

52. Meerzwiebelöl. — Von *Scillus maritimus. L.* — Man destillirt sie frisch zerquetscht mit Wasser. — Grünlichgelb, dünnflüssig, riecht unan-

genehm, andauernd, scharf, nicht so durchdringend wie Senföl, verursacht auf der Haut Brennen. — Löst sich in *Weingeist;* die Lösung wirkt, auf die Haut gebracht, reizend. — Ist verschieden von dem durch Destilliren der gegohrenen Meerzwiebeln mit Wasser erhaltenen Oel. Landerer (*N. Br. Arch.* 95, 260).

53. Meisterwurzöl.

Wackenroder (1831). *Br. Arch.* 37, 341.
Hirzel. *J. pr. Chem.* 46, 292; *Chem. Centralbl.* 1849, 37; *Mitth. d. Zürich. naturforsch. Gesellsch.* 1848, 27.

Essence d'imperatoire.

Vorkommen und Gewinnung. In der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium. L.* — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser, hebt das auf dem Destillat schwimmende Oel ab, schüttelt das Wasser mit Aether, verdampft die ätherische Lösung, rectificirt das zurückbleibende Oel mit dem vorher abgehobenen zusammen mit wenig Wasser und entwässert das überdestillirte Oel durch Schütteln mit Chlorcalcium. Hirzel. — Man gewinnt 0,78 Proc. Oel, Bartels, 0,18 Proc. Lecanu.

Eigenschaften. Wasserhell, Hirzel, blassgelb, Wackenroder, dünnflüssig (bei 200—220° überdestillirt dickflüssiger); siedet zwischen 170—220°, riecht gewürzhaft (bei 200—220° etwas brenzlich), Hirzel, durchdringend, Wackenroder; schmeckt stark erwärmend, Hirzel, campherartig, dem Mohrrübenöl ähnlich. Wackenroder.

	Hirzel.			
	a.	b.	c.	d.
C	85,57	84,40	81,43	81,74
H	11,45	11,38	11,32	11,27
O	2,98	3,82	7,25	6,99
	100,00	100,00	100,00	100,00

a. und b. bei 170—180°, c. und d. bei 200—220° überdestillirt. — Ist ein Gemenge verschiedener Hydrate eines dem Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoffs der Formel: $4(C^{10}H^8) + HO$ und $3(C^{10}H^8) + 2HO$ entsprechend. Hirzel.

Zersetzungen. 1. Verbrennt beim *Anzünden* mit heller rufsender Flamme. — 2. Verschluckt *Chlor* unter Entwicklung von Wärme und Salzsäuregas, sich in gelbes, dickflüssiges, im Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes, beifsend schmeckendes Oel umwandelnd. — 3. Wird durch *Brom* unter Entwicklung von Hydrobrom ebenso zersetzt. — 4. Gibt beim Destilliren mit *wasserfreier Phosphorsäure* wasserhelles, rosmarinähnlich riechendes, gewürzhaft schmeckendes Oel, welches nach seiner Zusammensetzung (87,76 C, 11,76 H) der Formel $C^{20}H^{16}$ entspricht und dem Terpenthinöl isomer ist. Dieses Oel verschluckt Salzsäuregas, färbt sich dadurch rothgelb und bildet nach vollständiger Sättigung, Rectificiren mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium angenehm riechendes, gewürzhaft schmeckendes, nach seiner Zusammensetzung (74,98 C, 10,86 H, 13,28 Cl) der Formel $3(C^{10}H^8) + HCl$ entsprechendes Oel. Hirzel.

54. Melissenöl. — Im blühenden Kraut von *Melissa officinalis. L.* — Man destillirt es mit Wasser. — Farblos, blassgelb, von 0,85—0,92 spec. Gew., riecht eigenthümlich, färbt Lackmus schwach. — Hält nach Bizio (*Brugn. Giorn.* 19, 360) Campher gelöst. — Löst *Iod* unter starker Erhitzung und Entwicklung gelbrother und grauer Dämpfe und wird dickflüssig. Färbt sich mit *Salpetersäure* braun, entwickelt viel Gas beim Erhitzen und verharzt. — Löst sich in 5—6 Th. Weingeist von 0,856 spec. Gew. Zeller (*Studien über äther. Oele.* Landau 1850).

55. **Flüchtiges Oel der grünen Minze**, *Mentha viridis. L.* — Durch Destilliren mit Wasser gewonnen. Spec. Gew. 0,939, BRANDE; 0,9142, nach Abscheidung des darin gelösten Camphers durch Rectificiren 0,876. KANE. Kocht ziemlich constant bei 160°. Hält 84,21 Proc. C, 11,23 H, und 4,56 O, ist also $7C^5H^4+O$. KANE (*Lond. Ed. Mag. J.* 13, 440; *J. pr. Chem.* 15, 163).

56. **Mohrrübenöl.** — Aus den Wurzeln von *Daucus Carota. L.* — Man destillirt sie frisch und zerschnitten mit Wasser, erhält 0,0114 Proc. Oel. Farblos; spec. Gew 0,8863 bei 11,2°, riecht eigenthümlich, stark durchdringend, schmeckt ebenso, zugleich erwärmend und etwas unangenehm. — Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. WACKENRODER (*Mag. Pharm.* 33, 145).

57. **Muscatblüthöl.** — In der Muscatblüthe, dem Arillus der Muscatnüsse, *Myristica aromatica. Lam.* — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser und erhält trübes, gewürzhaft riechendes Wasser mit darauf schwimmendem Oelhäutchen, HENRY (*Repert.* 18, 105), 4mal wiederholt cohobirt destillirt 4,7 Proc. Oel, HOFFMANN (*Repert.* 43, 296), 7,7 Proc., von alter Muscatblüthe 4,1 Proc., BLEY (*N. Tr.* 14, 1, 61. — *Repert.* 48, 94). Wasserhell, spec. Gew. 0,931, riecht stark nach Muscatblüthe; schmeckt brennend gewürzhaft. — Gibt mit wässrigem *Natron* eine seifenartige Verbindung (? GM.), mit *Ammoniak* ein flüssiges, dauerhaftes Liniment.

58. Muscatnussöl.

BLEY. *N. Tr.* 14, 1, 54. — *Repert.* 48, 94.
MULDER. *J. pr. Chem.* 17, 108; Ausz. *Ann. Pharm.* 31, 71.

In den Muscatnüssen, den Samen von *Myristica aromatica. Lam.* — Man destillirt sie zerstofsen mit Wasser und gewinnt 6 Proc. Oel. BLEY.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig, HASSE (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422), fast farblos. BLEY. Spec. Gew. 0,948, LEWIS, 0,920. BLEY. Riecht nach Muscatnuss und Campher, schmeckt gewürzhaft brennend. BLEY. — Hält 81,13 Proc. C, 10,83 H, 8,04 O und ist ein Gemenge von Oel und Campher. MULDER. — Besteht aus zwei Oelen, von denen das eine leichter, das andere schwerer als Wasser ist. HASSE.

Zersetzungen und Verbindungen. 1. Wird an der *Luft* allmählich gelblich. HASSE. — 2. Erhitzt sich heftig mit *rauchender Salpetersäure*, gibt eine gelbe, fettige Masse, BLEY, ein braunes, festes Harz. HASSE. — 3. Bildet mit *Vitriolöl* rothbraunes, harziges Gemisch. — 4. Färbt sich beim Erhitzen mit *Sublimat* erst braun, dann schwarz, viele saure Dämpfe entwickelnd. J. DAVY (*Phil. Trans.* 1822, 360). — Mit *wässrigen Alkalien* verbindet es sich zu einer seifenartigen Masse, BLEY; löst sich leicht in *Weingeist;* die Lösung wird durch Wasser milchig trübe. HASSE.

59. Muscatcampher.

JOHN (1821). *Dessen chem. Schriften* 6, 61; *Schw.* 33, 249.
BLEY. *N. Tr.* 14, 1, 56.
MULDER. *J. pr. Chem.* 17, 102; *Ann. Pharm.* 31, 62.

Myristicin.

Setzt sich aus Muscatnussöl ab, wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Wasserhelle, lange und sehr dünne, prismatische Tafeln mit 2flächiger Zuschärfung, bei schneller Krystallisation sternförmig vereinigte Nadeln, JOHN, zerbrechliche weifse Halbkugeln, schwerer als Wasser, MULDER, leichter als Wasser. BLEY. Schmilzt über 100° und verdampft, Kohle hinterlassend, BLEY, sublimirt in höherer Temperatur in sehr feinen, weifsen Nadeln vollständig. MULDER. Riecht und schmeckt gewürzhaft, JOHN, wie Muscatnussöl. MULDER.

	Mulder.
C	62,1
H	10,6
O	27,3
	100,0

Entspricht der Formel $C^{16}H^{16}O^5$, Mulder, $C^{20}H^{20}O^6$. Gm.

Liefert beim *Destilliren* anfangs wasserhelles, dann gelbes, flüchtiges Oel und alkalisch reagirendes, gewürzhaft brennend riechendes und schmeckendes Wasser. John. Entwickelt, in einer Glasröhre *erhitzt*, erst angenehm, dann fettig riechenden Dampf. — *Verbrennt*, auf Platinblech erhitzt, vollständig ohne Rufs, Mulder, lässt Kohle. Bley. — Färbt sich mit *rauchender Salpetersäure* braun und nimmt Moschusgeruch an. Bley. — Wird durch *Vitriolöl* rothbraun gefärbt, Bley, schön roth. Mulder.

Löst sich wenig in *kaltem*, aber in 19 Th. *kochendem Wasser;* die bald schwach sauer, bald schwach alkalisch reagirende heifse Lösung erstarrt beim Erkalten krystallisch. John.

Verschluckt 11,83 Proc. *Salzsäuregas*, schmilzt dabei zu einer durchsichtigen Masse, die, in Wasser gelöst, stark sauer reagirt und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Bley.

Löst sich in *kalter Salpetersäure* und *wässrigem Kali*, Mulder, leicht in *Weingeist* und *Aether*, John, Mulder, in warmen *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Bley.

60. Myrthenöl. — In den Blättern, Blüthen und frischen Früchten von *Myrtus communis*. — Man destillirt sie mit Wasser. — Gelb bis grünlichgelb, leichter als Wasser. Raybaud (1834. *J. Pharm.* 20, 463).

61. Nelkenwurzöl. — In der Wurzel von *Geum urbanum. L.* — Man destillirt sie mit Wasser, erhält 0,04 Proc. Oel. Grünlichgelb, butterartig, riecht mulstrig. Trommsdorff. Riecht nelkenähnlich, besteht theilweis aus einem mit Alkalien sich verbindenden und aus der Lösung durch Zusatz von Säuren sich ausscheidenden sauren Oel. Buchner (*Repert.* 85, 19). — Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Trommsdorff (1818. *N. Tr.* 2, 1, 55).

62. Neroliöl.

Bonastre (1825). *J. Pharm.* 11, 529; *N. Tr.* 12, 1, 180.
Boullay. *J. Pharm.* 14, 496.
Zeller. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Insbesondere für Orangenblüthenwasser:

Ader (1830). *J. Pharm.* 16, 412.
Le Roy. *J. chim. méd.* 6, 313.
Wahart Dunesmal. *J. Pharm.* 16, 410; *N. Tr.* 23, 1, 307.
Soubeiran. *J. Pharm.* 17, 619; *N. Tr.* 25, 2, 271.
Boullay. *Bull. Pharm.* 1, 337.
Gaisney. *J. chim. méd.* 22, 352.

Pomeranzenblüthenöl, Orangenblüthenöl. Essence de néroli.

Vorkommen und Gewinnung. In den Orangenblüthen, den Blüthen von *Citrus Aurantium. L.* — Man destillirt sie frisch mit Wasser. — Das übergehende Oel ist ein Gemenge von in Wasser leicht löslichem, sehr angenehm riechendem und in Wasser schwer löslichem, weniger angenehm riechendem Oel, welches letztere auf dem wässrigen Destillat schwimmt und für sich gewonnen wird. Soubeiran.

Eigenschaften. Wasserhell, durchsichtig, Bonastre, gelb bis braunröthlich. Zeller. — Spec. Gew. 0,85—0,90. Zeller. — Riecht höchst lieblich. Bonastre. Neutral. Zeller. Hält Nerolicampher gelöst.

Zersetzungen. 1. Färbt sich beim *Aufbewahren* rothgelb. BONASTRE. — 2. Entwickelt mit *Iod* unter Aufbrausen violette und gelbrothe Dämpfe, in gelbbraune, weiche Masse sich umwandelnd. ZELLER. — 3. Wird durch *Salpetersäure* gelb bis eisenrostfarben, nach 6 Stunden rothbraun, zuletzt geruchlos, BONASTRE, beim Erhitzen des Gemenges unter lebhafter Gasentwicklung verharzt. ZELLER. — 4. Färbt sich mit *Vitriolöl* dunkelpomeranzengelb, PAOLI, dunkelrothbraun und wird dickflüssig. ZELLER. — 5. Wird durch *zweifach-chromsaures Kali* rothbraun gefärbt und scheidet Harz aus. ZELLER. — 6. Erzeugt in Berührung mit Platinmohr eine eigenthümliche Säure. DÖBEREINER.

Verbindungen. Löst sich in 1—3 Theilen *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. klar, in mehr Weingeist trübe auf. ZELLER.

Anhang: Orangenblüthenwasser. — Pomeranzenblüthenwasser. *Aqua naphae.* — Das beim Destilliren der frischen Orangenblüthen mit Wasser übergehende, von aufschwimmendem Neroliöl befreite wässrige Destillat, welches vorzüglich das angenehmer riechende, flüchtigere, im Wasser am leichtesten lösliche Oel der Blüthen enthält, SOUBEIRAN, und daher nicht künstlich dargestellt werden kann durch Schütteln des Neroliöls mit Wasser, LE ROY, oder durch Schütteln von mit Neroliöl angeriebener Magnesia mit Wasser, COTTEREAU, oder durch Destilliren eines Gemisches von Neroliöl und Wasser. SOUBEIRAN.

Man destillirt frische, bei warmem Wetter aufgeblühte Orangenblüthen mit Wasser, bis das Destillat das 3fache ihres Gewichtes beträgt. — Anfangs geht neutrales, später Essigsäure enthaltendes Wasser über; werden von ihren Blumenblättern befreiete Blüthen destillirt, so ist das Destillat bis ans Ende neutral, riecht aber weniger angenehm. Essigsäurefreies Wasser gewinnt man beim Destilliren von Orangenblüthen mit etwa 0,75 Proc. gebrannte Magnesia beigemengt enthaltendem Wasser. — Wasserhell, riecht angenehm nach Orangeblüthen, mehr oder weniger stark, höchst angenehm, wenn aus bei warmen Wetter aufgeblühten Orangenblüthen bereitet. BOULLAY. Wird beim *Aufbewahren* ohne seinen Geruch zu verlieren leicht sauer, BOULLAY, wegen Bildung von Essigsäure. JOURNEIL (*J. chim. méd.* 18, 752). — Färbt sich mit *Salpetersäure* in wenigen Minuten rosenroth, ADER u. A., je nach Menge der Säure oder beim Erhitzen des Gemenges karmesinroth, ADER; die Farbe gleicher Maafse Salpetersäure und Orangenblüthenwasser hält sich lange unverändert, ist besonders andauernd in einem Gemenge von Salpetersäure und mit wässrigem Kali, Ammoniak oder Baryt vermischten Orangenblüthenwasser, verschwindet in diesem Gemenge beim Vermischen mit Kali, erscheint aber wieder beim Uebersättigen mit Salpetersäure. ADER, WAHART DUNESMAL. — Färbt sich mit *Vitriolöl* rosenroth, LE ROY, jedoch nur mit käuflichem, Salpetersäure enthaltendem, nicht mit reinem Vitriolöl. ADER. — Färbt sich nicht mit *Phosphorsäure* und *Salzsäure*. ADER.

Aether, *Mandel-* und *Ricinusöl* entziehen dem Orangenblüthenwasser alles flüchtige Oel; die Aetherlösung färbt sich mit Salpetersäure sogleich rosenroth, lässt beim Verdunsten angenehm riechendes, flüchtiges Oel. ADER, SOUBEIRAN. — *Künstliches Orangenblüthenwasser*, durch Schütteln des Neroliöls, oder der mit Neroliöl angeriebenen Magnesia mit Wasser, oder durch Destilliren eines Gemenges von Neroliöl mit Wasser dargestellt, unterscheidet sich von ächtem Orangenblüthenwasser durch stärkeren, aber weniger angenehmen, an der Luft leicht verschwindenden Geruch, sowie durch seine fehlende oder nur sehr geringe Röthung beim Mischen mit Salpetersäure. ADER, SOUBEIRAN, GAISNEY.

63. Nerolicampher.

BOULLAY (1828). *J. Pharm.* 14, 496.
PLISSON. *J. Pharm.* 15, 152; *N. Tr.* 20, 1, 189; Ausz. *Ann. Pharm.* 40, 83. — *J. Pharm.* 20, 63.
LANDERER. *Repert.* 56, 84.

Aurade, Auradine. PLISSON.

Vorkommen und Gewinnung. Im frischen Neroliöl gelöst. — Scheidet sich bei längerem Aufbewahren des Oels, LANDERER, bei langsamem Verdunsten des weingeistigen Oels ab. PLISSON. — Man mengt Neroliöl mit Weingeist von 0,85 spec. Gew., so lange dadurch noch ein weifser Niederschlag entsteht, filtrirt nach einiger Zeit ab, wäscht ihn mit kaltem Weingeist, BOULLAY, löst in Aether und fällt die Lösung entweder durch Weingeist, oder lässt sie an der Luft freiwillig verdunsten. PLISSON. — Frisches Neroliöl gibt 1 Proc., ein Jahr altes weniger, älteres gar keinen Nerolicampher. PLISSON.

Eigenschaften. Weifse, perlglänzende Krystalle, PLISSON, feine Nadeln, BOULLAY, rhombische Säulen, LANDERER, dem Wallrath gleichend. PLISSON. Spec. Gew. 0,913 bei 17°,5. Wird bei 50° weich, schmilzt bei 55°, erstarrt beim Erkalten zur wachsähnlichen, durchscheinenden Masse, verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen und sublimirt. PLISSON. — Schmilzt bei 100°. BOULLAY. Geruch- und geschmacklos. PLISSON. Riecht nach Neroliöl, schmeckt scharf. LANDERER. Neutral. PLISSON.

C	83,76
H	15,08
O	1,16
	100,00

Zersetzungen. 1. Bleibt an der *Luft* unverändert; verdampft beim *Erhitzen* in lufthaltigen Gefäfsen theilweis, braunen Rückstand hinterlassend. PLISSON. — 2. Verflüchtigt sich theilweis beim Kochen mit *Salpetersäure*, bleibt zum Theil unzersetzt. Unreine Krystalle verbreiten dabei nach Moschus und Ambra riechende Dämpfe. PLISSON. Die salpetersaure Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser Wachs aus. LANDERER. — 3. Wird von *Vitriolöl* nur beim Erwärmen unter Entwicklung schwefliger Säure verkohlt. PLISSON. — 4. Wird von *Salzsäure* nicht zersetzt. — 5. *Kali* verseift es nicht. PLISSON, BOULLAY.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. PLISSON, BOULLAY. Wenig in *kaltem*, leicht in *heifsem Weingeist*, BOULLAY, LANDERER, in 60 Th. kochendem Weingeist von 0,9 spec. Gew., beim Erkalten in undeutlichen Schuppen sich ausscheidend. Löst sich reichlich in *Aether*, aus der Lösung durch Zusatz von Wasser oder Weingeist fällbar. BOULLAY. PLISSON. Löst sich in *heifser Essigsäure*, LANDERER, sehr leicht in *heifsem Terpenthinöl*, beim Erkalten sich in durchsichtigen Blättern vollständig abscheidend. PLISSON.

64. Olibanumöl. — Im Weihrauch, Gummiharze von *Boswelia floribunda Royle u. serrata. Stockh.* — Man destillirt gepulverten Weihrauch mit Wasser und entwässert das auf dem Destillat schwimmende Oel durch Schütteln mit Chlorcalcium. — Man erhält 0,4 Proc. wasserhelles Oel von 0,866 spec. Gew. bei 24° und 162° Siedpunkt. Riecht terpenthinähnlich, aber angenehmer.

	STENHOUSE.
C	83,83
H	11,27
O	4,90
	100,00

Ist dem Oel von *Mentha viridis* isomer und entspricht der Formel $C^{35}H^{28}O$, STENHOUSE; enthält sauerstofffreies und sauerstoffhaltiges Oel. LÖWIG (*Organ. Verb.* 2, 1027). — Verbrennt beim *Anzünden* mit stark leuchtender, rufsender Flamme. — Färbt sich, mit *Salpetersäure* gemengt, dunkelbraun, verharzt damit beim Erwärmen unter Explosion. — Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* roth und verkohlt beim Erhitzen. — Wird beim Erhitzen mit *Aetzkali* zu braunem Harz. — Löst sich nach allen Verhältnissen in *absolutem Weingeist* und *Aether*, wenig in schwächerem Weingeist. STENHOUSE (1840. *Phil. Mag. J.* 18, 185; *Ann. Pharm.* 35, 306).

65. Ostindisches Grasöl. — *East indian Gras Oil.* — Scheint mit dem *Oil from Namur* identisch, welches aber nach ROYLE von *Calamus aromaticus*

stammt. — In einer in Ostindien wachsenden Grasart, *Andropogon Ivarancusa*. — Gelbes, mit Wasser destillirt wasserhelles, bei 147—160° und zum Theil noch höher siedendes, auf Wasser schwimmendes Oel; riecht durchdringend gewürzhaft, ähnlich aber schwächer wie Rosenöl, weniger angenehm nach dem Destillliren mit Wasser, schmeckt scharf, dem Citronenöl ähnlich. Neutral. — Hält 83,51 Proc. C, 11,46 H und 5,03 O; entwickelt, mit *Natrium* in Berührung, schnell Wasserstoff, scheidet röthliches Harz aus und liefert dann beim Destilliren leicht verharzendes Oel, 88,37 Proc. C und 11,56 H haltend, also dem Terpenthinöl isomer. STENHOUSE (1844. *Phil. Mag. J.* 25, 201; *Ann. Pharm.* 50, 157; *Mem. chem. Soc.* 2, 122; *Chem. Gaz.* 1844, 294).

66. Pappelknospenöl. — In den Knospen der *Populus nigra*. — Man destillirt sie mit Wasser. Farbloses, auf Wasser schwimmendes, angenehm riechendes Oel. Macht auf Papier beim Erwärmen völlig verschwindende Flecke, verbrennt beim *Anzünden* mit schwarzem Rauch, ist wenig in *Weingeist*, sehr leicht in *Aether* löslich. PELLERIN (1822. *J. Pharm.* 8, 428; Ausz. *Repert.* 15, 237).

67. Pelargonöl.

RECLUZ (1829). *J. Pharm.* 13, 529.
C. u. P. SIMONNET. *N. J. Pharm.* 13, 43.
GUIBOURT. *N. J. Pharm.* 15, 346.

Vorkommen und Gewinnung. Im *Pelargonium odoratissimum u. roseum Willd. u. capitatum. Ait.* — Man destillirt frische Blüthen und Blätter mit Wasser und cohobirt das Destillat mehrere Male über neue Portionen.

Eigenschaften. Wasserhell, dickflüssig wie Baumöl, SIMONNET, blassgelb, dünnflüssig, GUIBOURT, erstarrt unter 18° weifs krystallisch, RECLUZ, trübt sich beim Erkälten auf 0°, ohne zu erstarren, SIMONNET, riecht nach Rosen, SIMONNET, und Citronen, GUIBOURT, schmeckt erwärmend. GUIBOURT. — Hält Pelargonsäure (vgl. VI, 723) und neutrales Oel. PLESS (*Ann. Pharm.* 59, 54).

Färbt sich im *Ioddampf* nach wenigen Stunden braun, dann schwarz. — Färbt sich in Dämpfen von *salpetriger Säure* äpfelgrün. — Gibt, mit *Vitriolöl* gemengt, braunes, stark und unangenehm riechendes Oel. GUIBOURT. — Löst sich leicht in *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. SIMONNET.

68. Pimpinellöl. — a. *Aus weifser Pimpinellwurzel* von *Pimpinella Saxifraga. L.* — Man destillirt sie mit Wasser, sammelt die mit Wasser übergehenden gelben Oeltropfen und destillirt das übergegangene Wasser theilweis, um das darin gelöste Oel zu erhalten. — Goldgelbes, dünnflüssiges, auf Wasser schwimmendes Oel, das durchdringend stark, dem Petersiliensamen ähnlich riecht, widerlich bitter, hinterher kratzend schmeckt. — *Rauchende Salpetersäure* färbt das Oel roth und verwandelt es in eine braune, balsamisch harzige Masse. — Es löst sich etwas in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether* und theilt diesen seinen starken Geruch und Geschmack mit. BLEY (*N. Tr.* 12, 2, 62).

b. *Aus schwarzer Pimpinellwurzel* von *Pimpinella nigra. Willd.* — Enthält 0,38 Proc. — Man destillirt sie mit Wasser. — Hellblaues, auf Wasser schwimmendes Oel, das wie die Wurzel weniger durchdringend als das vorhergehende Oel riecht, wie die Wurzel brennend, hinterher kratzend schmeckt. — Wird im *Sonnenlicht* selbst in verschlossenen Gläsern in einigen Wochen grün. — *Rauchende Salpetersäure* verwandelt es in ein geruchloses, krystallisches Harz. — *Vitriolöl* bildet riechendes, braunes Harz. — Löst sich etwas in *Wasser*, leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

69. Flüchtiges Oel von *Pyrethrum Parthenium*. — Aus der blühenden Pflanze durch Destillation mit Wasser. — Grünlich, geht zwischen 165 bis 220°, der Hauptmenge nach zwischen 205—220° über, gefärbten Rückstand

hinterlassend. Scheidet beim Stehen Campher ab, besonders das bei 212—220° übergegangene Oel beim Erkalten. Oel vom Jahre 1845 schied beim Stehen keinen Campher ab.

	Dessaignes u. Chautard.					
	a.	b.	c.	d.	e.	f.
C	77,60	77,96	76,92	77,02	85,77	86,46
H	10,37	10,60	10,37	10,24	11,22	11,58
	87,97	88,56	87,29	87,26	96,99	98,04

a. von ausgeschiedenem Campher getrenntes Oel; b. ein nur wenig Campher abscheidendes Oel, beide über Chlorcalcium rectificirt; c. bei 216—220°, d. bei 212—216°, e. bei 170—180°, f. bei 160—167° siedendes, wiederholt über Kalk rectificirtes Oel. — Enthält Campher, einen Kohlenwasserstoff und ein Oel von gröfserem Sauerstoffgehalt als Campher. Dessaignes u. Chautard (*N. J. Pharm.* 13, 241; *J. pr. Chem.* 45, 45). — Der im Oel enthaltene Campher ist Linkscampher (VII, 325). Chautard (*Compt. rend.* 37, 166).

70. Porschcampher.

Rauchfuss (1796). *A. Tr.* 3, 1, 189.
Meissner. *Berl. Jahrb.* 13, 170.
Grassmann. *Repert.* 38, 53.
Buchner. *Repert.* 38, 57; *N. Repert.* 5, 1; *Chem. Centralbl.* 1856, 400; *N. J. Pharm.* 29, 318; *Instit.* 1857, 82.
Willigk. *Wien. Acad. Ber.* 9, 302.

Ledumcampher. — Von Grassmann 1831 zuerst beobachtet.

Vorkommen und Gewinnung. Im flüchtigen Oele des Porsch', *Ledum palustre. L.* Dieses besteht gröfstentheils aus einem mit Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoff und aus einem sauerstoffhaltigen Oel, entspricht frisch destillirt der Formel $C^{80}H^{63}O^{5}$. Willigk. — Es besteht aus 2 Th. Campher auf 1 Th. flüssiges Oel, ersterer ist darin schon fertig gebildet, entsteht nicht aus dem Oel durch Einwirkung der Luft. Grassmann. — Man destillirt blühendes Kraut oder Blätter zerkleinert sehr rasch mit Wasser, hebt das auf dem Destillat schwimmende Oel ab und presst es nach dem Erstarren zwischen Papier, Grassmann; wäscht das erstarrte Oel mit kaltem Weingeist und reinigt es durch Pressen zwischen Fliefspapier, Lösen in Aether und Umkrystallisiren. Buchner. — Bei langsamerem Destilliren geht zuerst das flüssige Oel, zuletzt der Campher über. Grassmann.

Eigenschaften. Farblose, feine, durchsichtige Säulen (1/4 Zoll lang, Grassmann), aus Weingeist krystallisirt sehr zarte, seidenartig glänzende Säulen und efflorescirende Krystalle. Buchner. Schmilzt in gelinder Wärme, sublimirt in stärkerer Hitze, Buchner, durchdringenden, Kopfweh und Schwindel erzeugenden Geruch verbreitend. Grassmann. Riecht schwach nach dem Kraut (an Rosen- und Terpenthinöl erinnernd), schmeckt erwärmend gewürzhaft. Buchner. Neutral. Grassmann.

Berechnung nach Buchner.			Buchner.
50 C	300	81,74	81,25
43 H	43	11,71	12,28
3 O	24	6,55	6,47
$C^{50}H^{43}O^{3}$	367	100,00	100,00

Enthält einen mit Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoff und dessen Hydrat: $5(C^{10}H^{8}) + 3HO$. Buchner.

Entzündet sich beim *Erhitzen* auf Platinblech, verbrennt mit stark leuchtender, rufsender Flamme. Buchner. — Ist in *Wasser* fast unlöslich. Grassmann, Buchner. Löst sich wenig in *Salzsäure*, noch weniger in *Essigsäure*, nicht in *wässrigem Ammoniak*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Buchner.

71. Quendelöl.

HERBERGER (1830). *Repert.* 34, 41.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Vorkommen und Gewinnung. Im wilden Thymian, Quendel, *Thymus Serpyllum. L.* — Man destillirt das Kraut mit Wasser. — Im wässrigen Destillat von altem Kraut ist neben Oel etwas Essigsäure enthalten. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 25, 2, 149). — Man gewinnt 0,08—0,09 Proc. Oel.

Eigenschaften. Goldgelb, HERBERGER, weingelb bis braun, ZELLER; spec. Gew. 0,89—0,91. ZELLER. Riecht angenehm nach Citronen und Thymian; schmeckt gewürzhaft bitterlich. HERBERGER.

Zersetzungen. 1. Wird von *Iod* in der Kälte nicht zersetzt, gibt damit auf 75° erwärmt ohne heftige Explosion Ioddämpfe entwickelndes und sich entzündendes Gemenge, welches nach dem Verbrennen Harz zurücklässt, HERBERGER; entwickelt mit Iod ruhig gelbrothe Dämpfe, besonders das Oel des getrockneten Krautes, verdickt sich und wird röthlichgelbbraun. ZELLER. — 2. Färbt sich mit *Salpetersäure* dunkelgelbbraun, beim Erhitzen Gas entwickelnd und weiches Harz zurücklassend. ZELLER. Bei 22°,5 wirkt Salpetersäure von 1,28 spec. Gew. nicht auf das Oel, aber beim Erhitzen des Gemenges bis zum Sieden explodirt es, entwickelt salpetrige Säure und hinterlässt Harz. HERBERGER. — 3. Färbt sich mit *Vitriolöl* dunkelbraunroth und verdickt balsamartig. ZELLER. — 4. *Concentrirte Salzsäure* wirkt auf das Oel erst bei 75°, verursacht Sieden des Gemenges, das nach dem Erkalten dickflüssig, mit schwarzgrünen öligen Tropfen gemengt erscheint. HERBERGER. — 5. Färbt sich mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* grünlichbraungelb. ZELLER.

Verbindungen. Löst sich nach jedem Verhältniss in *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. HERBERGER, ZELLER.

72. Rainfarrenöl.

FROMHERZ. *Mag. Pharm.* 8, 35.
PERSOZ. *Compt. rend.* 13, 433; *J. pr. Chem.* 25, 60; *Ann. Pharm.* 44, 31.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.
VOHL. *N. Br. Arch.* 74, 16; Ausz. *Pharm. Centralbl.* 1853, 318.

Essence de tanaisie. Oleum tanaceti.

Vorkommen und Gewinnung. Im Kraut und in den Blumen von *Tanacetum vulgare. L.* — Man destillirt es frisch oder getrocknet mit Wasser.

Eigenschaften. Blassgelb aus den Blättern, goldgelb aus den Blüthen, FROMHERZ, auf feuchtem Boden gewachsenes Kraut liefert gelbes, auf trocknem grünes Oel. GEOFFROY. Spec. Gew. 0,946, LEWIS; 0,952 bei 20°, FROMHERZ; aus Blüthen 0,921, aus Kraut 0,918. ZELLER. Riecht dem Kraut ähnlich, schmeckt brennend und bitter. FROMHERZ. Neutral. ZELLER.

Zersetzungen. 1. Löst *Iod*, wird dickflüssig braunroth, FLASCHOFF (*Br. Arch.* 33, 225), unter schwacher Erwärmung zugleich sauer, WINCKLER (*Repert.* 33, 185), ohne Erwärmung und Dampfbildung. ZELLER. — Färbt sich, mit *Salpetersäure* erwärmt, unter heftiger Gasentwicklung röthlichbraun bis rothgelb und verharzt. — 3. Färbt sich mit *Vitriolöl* röthlichgelb. ZELLER. — 4. Liefert beim Erwärmen mit 5 Th. *zweifach-chromsaurem Kali*, 11 Th. *Vitriolöl* und 40 Th. Wasser gemeinen Campher. PERSOZ. VOHL. — 5. Gibt mit *Nitroprussidkupfer* braunschwarzen Niederschlag. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57).

Löst sich leicht in *Weingeist.*

73. Resedaöl. — In den Blüthen von *Reseda odorata. L.* — Sie verlieren ihren Geruch beim Trocknen, geben mit Wasser destillirt resedaähnlich und zugleich widrig grasartig riechendes Wasser, mit Weingeist nicht besonders angenehm riechendes Destillat. — Man zieht sie frisch mit Aether aus, hebt die ätherische grüne Schicht des Auszuges von der unteren gelben wäss-

rigen ab und lässt sie freiwillig verdunsten. — Dunkelgrüne, welche, stark nach Reseda riechende, aus Blattgrün, Wachs und flüchtigem Oel bestehende Masse, von der sich das Oel nicht scheiden lässt. BUCHNER (*N. Br. Arch.* 8, 70).

74. Rosenöl.

SAUSSURE (1820). *Ann. Chim. Phys.* 13, 337.
BLANCHET. *Ann. Pharm.* 7, 154; *Repert.* 50, 134.
GÖBEL. *Schw.* 58, 473.
GUIBOURT. *N. J. Pharm.* 15, 345.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence de rose.

Vorkommen und Gewinnung. In den Rosen, den Blüthen von *Rosa centifolia L.*, *moschata Gesn.*, *sempervirens L.*, *damascena Mill.* — Man destillirt frische Rosenblätter mit Wasser, hebt das auf dem wässrigen Destillat schwimmende, erstarrende Oel ab und cohobirt das Wasser mehrere Male über neue Mengen Rosen. — Man sammelt in Indien das aufschwimmende Oel, indem man an Stäbchen befindliche Baumwolle hineintaucht und diese auspresst. CHÉREAU (*J. Pharm.* 1826, 436). — Man gewinnt mehr Rosenöl, wenn man von Kelchen befreite Rosen vor dem Destilliren einige Tage mit Wasser stehen lässt, so dass sie in Gährung übergehen und einen weinigen Geruch annehmen. CENEDELLA (*Gazz. eclet. di chim. med. Agosto* 34). — Man destillirt in Arabien Rosen mit Kochsalzlösung, ohne zu kühlen, giefst das Destillat in irdene Gefäfse, gräbt sie in die Erde ein und sammelt das darauf sich abscheidende erstarrte Oel. LANDERER (*Repert.* 77, 378). — Man stellt in Macedonien ausgepressten Rosensaft, LANDERER (*Repert.* 96, 401), in Bengalen mit Wasser übergossene Rosen 5—6 Tage lang an die Sonne und schöpft das hierbei sich bildende, aufschwimmende Rosenöl mit Baumwolle ab. MONRO (*Bull. Pharm.* 3, 177).

Eigenschaften. Wasserhell, SAUSSURE, wenig gefärbt, GÖBEL, BLANCHET, grünlichgelb, GUIBOURT, bräunlichgelb, ZELLER. Spec. Gew. bei 33° = 0,832, SAUSSURE; bei 25° 0,867—0,872, CHARDIN (*Ann. Pharm.* 7, 154); deutsches Rosenöl 0,814, persisches 0,832. ZELLER. — Erstarrt über 0° butterartig, SAUSSURE, zu einer weifsen, durchsichtigen, blättrigen Masse, GÖBEL, bei 26°, BLANCHET, bei variirender Temperatur, GUIBOURT, bei 25°. ZELLER. — Bleibt bei langsamem Erkalten scheinbar durchsichtig, mit feinen, glänzenden, schillernden Blättchen durchzogen (mit Wallrath verfälscht, wird es undurchsichtig); wird bei raschem Erkälten trübe und nebelig. GUIBOURT. — Schmilzt bei 29—30°, SAUSSURE, bei 22°,5, GÖBEL, bei 37°,5. ZELLER. — Spannung des Dampfes bei 14°,5 = 2mm Quecksilberhöhe. SAUSSURE. — Riecht durchdringend nach Rosen, SAUSSURE, stark, nur mit Weingeist verdünnt angenehm, lange anhaltend, GÖBEL, schmeckt milde, etwas süfslich. SAUSSURE. — Reagirt stark sauer. ZELLER.

	SAUSSURE.	BLANCHET.	GÖBEL.
	a.	b.	c.
C	82,05	74,08	69,66
H	13,13	12,14	16,06
O	3,95	13,78	14,28
	100,00	100,00	100,00

a. enthält 0,87 Proc. Stickstoff. — Ist ein Gemenge von flüssigem Oel und Campher, SAUSSURE; enthält ½ Th. Campher gelöst. BLANCHET.

Zersetzungen. 1. Wird durch *Iod* schwach karmesinroth, ZELLER, bleibt im Ioddampf farblos. GUIBOURT. — 2. Schäumt mit 2 Th. *rauchender Salpetersäure* auf und setzt dann nach Zusatz von Wasser weifse, talgartige, knetbare Blättchen ab, HASSE (*Crell. Ann* 1785, 1, 422), wird blassbräunlichgelb und wenig zäher. ZELLER. — 3. Färbt sich in *Salpetrigsäuregas* dunkelgelb. GUIBOURT. — 4. Bräunt sich mit gleichem Maafs *Vitriolöl*, erhält angenehmeren, aber schwächeren Geruch. GUIBOURT. — 5. Färbt sich mit *zweifach-*

chromsaurem Kali und *Schwefelsäure* bräunlich, nach einiger Zeit violett. Zeller.

Verbindungen. Löst sich wenig in *Wasser.* Löst sich bei 18°,7 in 160 Th. *Weingeist* von 0,815 spec. Gew., Göbel; bei 14° in 143 Th., bei 22° in 33 Th. Weingeist von 0,806 spec. Gew. Saussure. — Das Oel wird aus weingeistiger Lösung nicht durch Wasser ausgeschieden, Blanchet; aus einer wässrigen Lösung aber von Platinmohr und Platinoxyd aufgenommen, die dadurch die Eigenschaft erlangen, getrocknet und bis 100° erwärmt, zu erglühen. Döbereiner (*Schw.* 66, 298).

75. Rosencampher.

Saussure (1820). *Ann. Chim. Phys.* 13, 337.
Blanchet. *Ann. Pharm.* 7, 154.
Herberger. *Repert.* 48, 102.

Festes Rosenöl.

Vorkommen und Gewinnung. Im Rosenöl. — Scheidet sich auf Rosenwasser in der Kälte ab. — 1. Man erkältet das Oel und presst es nach dem Erstarren zwischen Fliefspapier. Saussure. — 2. Man mengt Rosenöl mit 3 Theilen Weingeist von 0,875 spec. Gew., löst die sich dadurch ausscheidende Krystallmasse in Aether, fällt sie daraus wieder durch Zusatz von Weingeist und befreit sie durch wiederholtes Waschen mit Weingeist von anhängendem Oel. Blanchet.

Eigenschaften. Wasserhelle, glänzende Blättchen, Saussure, 6—8seitige Krystalle, Herberger, die Regenbogenfarben zeigen. Guibourt (*N. J. Pharm.* 15, 345). — Besitzt Wachsconsistenz, Saussure, ist aus Rosenwasser abgeschieden, eine weifse, butterartig krystallische Masse, Blanchet, krystallisirt aus concentrirtem Rosenwasser in 6seitigen Blättchen. Steinacher. — Leichter als Wasser und als das ganze Rosenöl, Saussure, Herberger, schwerer als Weingeist. Herberger. Ist bei 25° butterartig krystallisch, schmilzt bei 35°, siedet unzersetzt bei 280—300°, Blanchet, schmilzt bei 33—34°, Saussure, bei 15° zu farblosem Oel, sublimirt in höherer Temperatur krystallisch, wenig Kohle hinterlassend, Herberger; sein Schmelzpunct steigt bei einjährigem Aufbewahren von 15 auf 20°. Bizio. Erstarrt wieder bei 35°. Blanchet. — Tension des Dampfes 0,0005 Meter Quecksilberhöhe bei 14°,5. Saussure. — Riecht schwach rosenartig. Blanchet, Herberger. Riecht rosenartig, selbst nach 3maligem Sublimiren über geglühte Holzkohle, oder nach dem Behandeln seiner weingeistigen Lösung mit Thierkohle. Herberger. Schmeckt etwas erwärmend gewürzhaft. Herberger.

	Saussure.	Blanchet.
C	86,74	81,09
H	14,89	14,39
	101,63	95,48

Entspricht der Formel $C^{16}H^{16}$. Blanchet.

Zersetzungen. 1. Brennt beim *Anzünden* mit heller, nicht rufsender Flamme. Blanchet. — 2. *Chlor* erzeugt in weingeistigem Rosencampher weifsen, geruchlosen Niederschlag. — 3. Färbt sich mit *Salpetersäure* gelb, löst sich darin unter schwacher Gasentwicklung, verliert seinen Geruch und bildet damit Kleesäure. — 4. Wird von *Vitriolöl* gelöst und gebräunt. — 5. Wird durch *Kalium* nicht verändert. Herberger.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in *Wasser.* Herberger.

Verbindet sich mit *Iod* nach dem Befeuchten mit Weingeist ohne Wärmeentwicklung und Detonation; die Verbindung ist theilweis beim Erhitzen unzersetzt flüchtig. Löst sich sehr wenig in *Salzsäure*, schwer in wässrigem *Kali*, leichter in wässrigem *Ammoniak.* — Die Lösung des Rosencamphers in *Alkalien* und *kohlensauren Alkalien* besitzt keinen Rosengeruch, den sie auch nach dem Uebersättigen mit Säuren nicht annimmt. Herberger.

Löst sich in *Essigsäure*. HERBERGER.

Löst sich schwer in *Weingeist*, leicht in *Aether*. BLANCHET. — Löst sich in 500 Th. Weingeist von 0,806 spec. Gew. bei 14°, SAUSSURE; in 490 Weingeist von 0,85 spec. Gew. bei 15°, leichter in absolutem Weingeist, die weingeistige Lösung wird durch Wasser getrübt und gibt beim Verdampfen Krystallblättchen. HERBERGER.

Löst sich in *flüchtigen Oelen*. HERBERGER.

76. Rosenholzöl. — Im Holz der Wurzel und des Stammes von *Convolvulus scoparius L.* — Blassgelb, dünnflüssig, leichter als Wasser, riecht nach Rosen, Cubeben und Copaivabalsam, etwas ranzig; schmeckt bitter, gewürzhaft. — Färbt sich mit der Zeit röthlich. — Verschluckt *Ioddämpfe* in wenigen Stunden und färbt sich braun und schwarz. — Färbt sich mit 1/4 Th. *Salpetersäure* blassbraun, ohne seinen Geruch zu verlieren. BONASTRE. — Färbt sich in *Salpetrigsäuredampf* dunkelgelb. Gibt mit gleichviel Tropfen *Vitriolöl* ein braunes, nach Cubeben riechendes Gemenge. GUIBOURT (1849. *N. J. Pharm.* 15, 347).

77. Rosmarinöl.

SAUSSURE (1820). *Ann. Chim. Phys.* 13, 278.
KANE. *Lond. Ed. Mag. J.* 13, 437; *J. pr. Chem.* 15, 156; *Ann. Pharm.* 32, 284; Ausz. *Repert.* 70, 161.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.
VOHL. *N. Br. Arch.* 74, 16.

Essence de rosmarin oder *romarin. Oleum Anthos.*

Vorkommen und Gewinnung. Im *Rosmarinus officinalis L.* — Man destillirt frische Blätter und Blüthen mit Wasser.

Eigenschaften. Wasserhell, SAUSSURE, gelblich bis gelb, ZELLER; spec. Gew. 0,933 bei 15°, rectificirt 0,886, SAUSSURE; 0,897, wiederholt rectificirt 0,8854—0,8875, KANE, 0,88—091. ZELLER. — Siedpunct 166°,5—168, KANE; des frischen Oels unter 100°, des alten Oels bei 132°, URE; des rectificirten Oels 165°, SAUSSURE. — Dampfspannung bei 16° = 0,0095 Meter Quecksilberhöhe. SAUSSURE. Riecht und schmeckt campherartig, dem Kraut ähnlich. — Neutral. ZELLER.

	SAUSSURE.	KANE.
	a.	b.
C	82,21	83,40
H	9,42	11,66
O	7,73	4,94
	99,36	100,00

a. enthält 0,64 Proc. Stickstoff, b. soll der Formel $C^{45}H^{38}O^2 = 9(C^5H^4) + 2HO$ entsprechen. — Ist wahrscheinlich ein Gemenge eines dem Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Oel. KANE.

Zersetzungen. 1. Beim *Verdunsten* hinterlässt spanisches Rosmarinöl 1/10 Campher. PROUST. — 2. Es scheidet beim *Erkälten* auf —27 bis 30° Campher ab. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 20, 2, 24). — 3. Entwickelt mit *Iod* ohne Explosion unter Erwärmung wenig gelbrothe Dämpfe und verdickt sich, ohne seinen Geruch zu verändern. ZELLER. — Erhitzt sich mit Iod bis zur explosiven Verflüchtigung desselben. WALCKER (*Pogg.* 6, 126). — 4. Wird durch *Salpetersäure* blassgelb bis gelb gefärbt unter Wärme und heftiger Gasentwicklung ohne sich zu verdicken. ZELLER. Bildet mit rauchender Salpetersäure unter Prasseln braunrothen Balsam. HASSE (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422). — 5. Färbt sich mit *Vitriolöl* schwarz, KANE, rothbräunlich, ZELLER; das Gemenge enthält, mit Kalk gesättigt, ein in Wasser lösliches Kalksalz einer besonderen, UNVERDORBEN (*Pogg.* 8, 484), schwefelhaltigen Säure, gibt beim Destilliren KANE's Rosmarine, ein dem Terpenthinöl isomeres, knoblauchartig riechendes Oel von 0,8678 spec. Gew. und 173°,3 Siedpunct. — Liefert mit Vitriolöl braune

balsamartige Masse. HASSE (*Crell. Ann.* 1786, 2, 36) ein leicht schmelzbares, nur in erhitztem Vitriolöl lösliches Harz und eine ölartige Säure. UNVERDORBEN (*Pogg.* 8, 484). — 6. Schwärzt sich mit *Salzsäuregas*, bildet schweres Oel aber keine feste Verbindung. CLUZEL (*Ann. Chim.* 51, 270). — Verschluckt bei 22° 218 Maafs Salzsäuregas, wird schwarz und trübe. SAUSSURE. — 7. Erhitzt sich stark mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure*, wird grünlichbraun, ZELLER, bildet Limettsäure. VOHL. — 8. Liefert über *Kalihydrat* oder *Kalk* destillirt, sublimirenden Rosmarin-Campher. MEYER (*Chem. Vers. über ungelöschten Kalk.* 1764, 81). — 9. Gibt mit *unterchlorigsaurem Kalk* erwärmt Kohlensäure und Chloroform. — 10. Liefert ebenso mit *unterbromigsaurem Kalk* destillirt Kohlensäure und Bromoform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485). — 11. Verwandelt fein vertheiltes *Schwefelblei* wegen seines Ozongehaltes in schwefelsaures Bleioxyd. OVERBECK (*N. Br. Arch.* 79, 138).

Verbindungen. Verschluckt bei 19° = 9,75 Maafs *Ammoniakgas*. SAUSSURE. — Löst sich in jeder Menge *Weingeist* von 0,85 spec. Gew., ZELLER, bei 18° in 40 Th. Weingeist von 0,887 spec. Gew. SAUSSURE. — Löst reichlich *Copal* und *Federharz*.

78. Safranöl.

ASCHOFF (1818). *Berl. Jahrb.* 1818, 51.
DEHNE. *Crell. Chem. J.* 3, 11.
HENRY. *J. Pharm.* 7, 400.
BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. *Ann. Chim.* 80, 195.
QUADRAT. *Wien. Acad. Ber.* 6, 546; ferner *J. pr. Chem.* 56, 68.

Essence de safran.

Vorkommen und Gewinnung. Im Safran, den Blüthennarben von *Crocus sativus L.* — 1. Man destillirt ihn mit Wasser, BOUILLON u. VOGEL, QUADRAT. — 2. Man destillirt Safran bei raschem Feuer mit 8 Th. gesättigter Kochsalzlösung und 4 Th. wässrigem Kali von 1,24 spec. Gew. und gewinnt 9,4 Proc. Oel. HENRY.

Eigenschaften. Gelb, dünnflüssig, schwerer als Wasser, HENRY, BOUILLON u. VOGEL (leichter als Wasser, QUADRAT); riecht safranähnlich, schmeckt brennend scharf, bitterlich, etwas ätzend. HENRY, BOUILLON u. VOGEL.

Verwandelt sich allmählich in eine feste, schon beim Destilliren des Safrans mit Wasser auftretende Masse, BOUILLON, DEHNE, die in Wasser untersinkt. HENRY, QUADRAT. — Löst sich leicht in *Wasser*. BOUILLON.

79. Salveiöl.

ILISCH (1811). *A. Tr.* 20, 2, 7.
HERBERGER. *Repert.* 34, 131.
ROCHLEDER. *Ann. Pharm.* 44, 4; Ausz. *Repert.* 79, 310.
ZELLER. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Essence de sauge; Salbeiöl.

Bildung. Beim Kochen von Senföl mit wässrigem Natron. $(10(C^6H^5CyS^2 + 12 NaO = 4(C^{12}H^{10}O) + 2(C^6H^5NaO^4) + 10NaCyS^2)$. HLASIWETZ (*Wien. Acad. Ber.* 5, 189).

Vorkommen und Gewinnung. In der *Salvia officinalis. L.* — Man destillirt frisch getrocknetes Kraut mit Wasser.

Eigenschaften. Grünlich- bis bräunlichgelb, ZELLER; aus jungem Kraut grün, bald sich bräunend, aus altem Kraut im Herbst gelb, CARTHEUSER; aus 8 Jahr altem Oel bei 128—130°, aus 2 Jahr altem Oel bei 150° überdestillirt farblos, aus dem am schwersten flüchtigen Theile eines 2 Jahr alten Oels mit Wasser überdestillirt blassgelb. ROCHLEDER. — Spec. Gew. 0,864, ILISCH; 0,86—0,92. ZELLER. — Siedet nicht constant zwischen 130—160°, ROCHLEDER. — Riecht und schmeckt dem Kraut ähnlich, aus dem 8 Jahr alten

Oel bei 128—130° destillirt brennend campherartig, aus 2 Jahr altem Oel bei 150° destillirt unangenehm rumähnlich. Rochleder. Neutral. Zeller.

	Rochleder.				Hlasiwetz.
	a.	b.	c.	d.	e.
C	80,25	77,97	78,33	80,64	80,63
H	10,91	10,69	10,64	10,95	11,70
O	8,84	11,34	11,03	8,41	7,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a. das bei 135° überdestillirte erste Zehntheil eines 8 Jahr alten Salveiöls, im Oelbade für sich zwischen 128—130° destillirt, bis 3/4 Th. übergegangen waren; b. von 8 Jahr altem Oel bei 130—140° übergegangen, nochmals über Chlorcalcium zwischen 96—105° überdestillirt; c. aus 2 Jahr altem Oel unter 160° übergegangen, bei 150° für sich über Chlorcalcium destillirt; d. aus dem am schwersten flüchtigen Theile eines 2 Jahre alten Oels bei 130—145° mit Wasser überdestillirt und für sich über Chlorcalcium rectificirt; e. aus Senföl dargestellt. — Ist ein Gemenge mehrerer Oele, von denen a. und d. der Formel $C^{12}H^{10}O$, b. und c. der Formel $C^{18}H^{15}O^2$ entsprechen. Rochleder.

Zersetzungen. 1. Scheidet beim *Aufbewahren* an der Luft Campher ab, Herberger, wird schwach sauer. Zeller. — 2. Das spanische lässt beim *Verdampfen* 1/8 Th. Campher, Proust, das deutsche verharzt, ohne Campher zu hinterlassen. Ilisch. — 3. Entwickelt mit *Iod* ohne Fulmination gelbrothe und graue Dämpfe, weiche, extractartige Masse bildend. Zeller. — Bildet mit Iod, ohne seinen Geruch zu ändern, ein dickes, leicht im übrigen Oel lösliches Magma. Guyot (*J. Phys.* 5, 230). — 4. Färbt sich mit *kalter concentrirter* oder *erwärmter schwächerer Salpetersäure* braunroth, Rochleder, röthlichbraun, Zeller, und scheidet unter Temperaturerhöhung und lebhafter Gasentwicklung rothes Harz aus. — Dieses besteht aus unverändertem Oel, gelbem, in wässrigem Kali mit rother Farbe löslichem Harz und salpetersaurem Campher, der beim Destilliren mit Wasser eigenthümlich riechendes, flüchtiges Oel und zurückbleibendes, gelbrothes, sprödes Harz gibt. — In *rauchende Salpetersäure* getropft, erhitzt sich das Gemenge, entwickelt Kohlensäure und Stickoxyd und bildet gemeinen Campher. — Beim Destilliren dieses in Salpetersäure gelösten Gemenges mit 4 Maafs Wasser sublimirt gemeiner Campher. Rochleder. — 5. Wird durch *Vitriolöl* bräunlich- bis karmesinroth gefärbt. Zeller. — 6. Liefert mit *Kalihydrat* destillirt, zuletzt unter Wasserstoffentwicklung flüchtige Oele, bräunt sich und lässt kohlensaures Kali. — 2 Jahr altes Salveiöl mit wenig Kalihydrat destillirt liefert zuerst ohne Gasentwicklung farbloses, nach Terpenthinöl riechendes Oel (84,40 C, 11,87 H, 3,73 O = $C^{30}H^{25}O$), dann ein anderes Oel (83,17 C, 11,26 H, 5,57 O = $C^{60}H^{50}O^3$); zuletzt unter Wasserstoffentwicklung ein brennend stark nach Salvei und Pfefferminz riechendes Oel (78,67 Proc. C, 11,50 H, 9,83 O = $C^{22}H^{20}O^2$); 8 Jahr altes Salveiöl mit viel Kalihydrat nach gelinder Digestion destillirt, liefert farbloses, brennend riechendes Oel (82,65 C, 12,52 H, 4,83 O = $C^{22}H^{20}O$) und hinterlässt braungefärbtes kohlensaures und reines Kali. Rochleder. — 7. Färbt sich mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* dunkelbraun, später grünlich. Zeller. — 8. Gibt mit *Nitroprussidkupfer* gekocht, schiefergrauen Absatz und färbt sich dunkler. Heppe (*N. Br. Arch.* 89, 57).

Löst sich in jeder Menge *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. Zeller.

80. Salveicampher. — Fand sich aus lange aufbewahrtem und schlecht verschlossenem Salveiöl ausgeschieden und wurde zwischen wenig erwärmtem Fliefspapier gepresst. — Gelblichweifse Masse, leichter als Wasser, schmilzt bei 31—37°, riecht dem Terpenthincampher ähnlich und schwach nach Salveiöl, schmeckt anhaltend scharf und bitterlich kühlend. Neutral. — Bläht sich bei starkem *Erhitzen* auf, kratzenden Rauch und starken Geruch nach Terpenthincampher verbreitend und wenig sublimirend. — Brennt beim Entzünden mit heller Flamme, glänzende Kohle lassend. — Bildet mit *Iod* braune Masse.

— Erzeugt mit *Salpetersäure* von 1,27 spec. Gew. unter schwachem Erwärmen gelbes Harz, keine Kleesäure. — Färbt sich mit *Vitriolöl* braunroth und verharzt. — Gibt mit heifser *Salzsäure* harzähnliche Masse. — Bildet mit *Aetzalkalien* gelbbraunes Harz. — Salveicampher löst sich in 450 Th. kaltem, 300 Th. heifsem *Wasser*; die Lösung scheidet beim Abdampfen Krystallhäutchen, nach dem Erkalten aber keine Krystalle aus. — Löst sich unverändert in *verdünnter Schwefelsäure*. — Löst sich in 5 Th. *Weingeist* von 0,82 spec. Gew., in jeder Menge *Aether*, leicht in *Terpenthinöl*, schwieriger in *Steinöl*, leicht in *fetten Oelen*. Herberger (*Repert.* 34, 131).

81. Schafgarbenöl.

Bley (1828). *N. Tr.* 16, 1, 247; ferner 16, 2, 96. — *Repert.* 48, 95.
Forcke. *N. Br. Arch.* 17, 177.
Zeller. *Stud. über äther. Oele.* Landau 1850.

Vorkommen und Gewinnung. In der Schafgarbe, *Achillea millefolium L.* — Man destillirt Blüthen, Kraut, Wurzeln oder Samen mit Wasser. — Das über Blüthen abdestillirte Wasser enthält neben Oel Metacetsäure, Krämer (*N. Br. Arch.* 54, 9), über Wurzeln abdestillirt, Essigsäure. Bley. — Man gewinnt aus Wurzeln 0,032, aus trocknem Kraut 0,065, aus frischen, getrockneten Blüthen 0,114, aus lufttrocknen Samen 0,052 Proc. Oel. Bley.

Eigenschaften. 1. *Aus Blüthen:* Dunkelblau, Zeller, von *Achill. millefolium var. dilatata* gelb bis grün, von *var. contracta* blau, Forcke; spec. Gew. 0,92—0,928, reagirt schwach sauer. Zeller. — 2. *Aus Kraut:* Blau, dunkler als Kamillenöl, dickflüssig, in der Kälte fast butterartig, leichter als Wasser, vom blühenden Kraut 0,852—0,917, riecht stark und schmeckt dem Kraut ähnlich, im Schlunde etwas brennend. Bley, Zeller. — 3. *Aus Wurzeln:* Farblos, schwach gelblich, leichter als Wasser, riecht eigenthümlich unangenehm, dem Baldrian etwas ähnlich, schmeckt unangenehm, aber weder stark, noch brennend. Bley. — 4. *Aus Samen:* Grünlich. Bley.

Zersetzungen. 1. Wird an der *Luft* braun, stark sauer und verharzt. — 2. Entwickelt mit *Iod* beim Umrühren ohne Explosion Wärme und gelbrothe Dämpfe, zugleich balsamartig verdickend. Zeller. — 3. Färbt sich mit *Salpetersäure* röthlichbraun, Zeller, mit *rauchender Salpetersäure* grünbraun, Bley, entwickelt damit erhitzt lebhaft Gas, Zeller, und lässt weiches Harz. Bley, Zeller. — 4. Wird durch *Vitriolöl* unter Entwicklung eines pechartigen Geruchs braun gefärbt und balsamartig verdickt. Bley, Zeller. — 5. Trübt und verdickt sich mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure*. Zeller.

Verbindungen. Gibt mit *wässrigem Kali* oder *Ammoniak* seifenartige Verbindung. Bley. — Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*, Bley, in 1 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. klar, in mehr, selbst in 40 Th. trübe, flockig; nach jedem Verhältniss in *absolutem Weingeist*. Zeller.

82. Schlangenwurzelöl. — In der virginischen Schlangenwurzel, *Aristolochia Serpentaria L.* — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser. — Die Wurzel enthält 0,5 Proc. Oel. Buchholz. — Hellbraun, in einzelnen Tropfen bräunlichgelb, leichter als Wasser. Riecht und schmeckt nach Baldrian und Campher. Grassmann (*Repert.* 35, 463).

83. Schwarzkümmelöl. — Im Samen von *Nigella sativa L.* — Man destillirt die zerstofsenen Samen mit Wasser. — Wasserhell, im reflectirten Lichte bläulich schillernd, leichter als Wasser, riecht wie ein Gemenge von Fenchel- und Bittermandelöl. Mit wässrigem *Kalihydrat* destillirt, geht schwach riechendes, nicht schillerndes Oel über und es bleibt stark riechender, nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure campherähnlich riechender und viele weifse Flocken abscheidender Rückstand. Diese weifsen Flocken verwandeln sich beim Waschen mit Aether und Verdunsten des anhängenden Aethers

in butterartiges, nach Campher riechendes Oel, welches schon im ursprünglichen Oel enthalten ist (sich wahrscheinlich erst durch Kalihydrat daraus erzeugt hat. Gm.). — Löst sich in *Weingeist* und *Aether*, die Lösungen schillern im reflectirten Lichte bläulich. Reinsch (*Jahrb. pr. Pharm.* 4, 387).

84. Sellerieöl. — In den Samen, Tietzmann, im Kraute, Vogel, von *Apium graveolens L.* — Man destillirt sie mit Wasser. — Wasserhell, Vogel, blassgelb, Tietzmann, leichter als Wasser, Vogel, von 0,881 spec. Gew., riecht durchdringend, süfslich, erwärmend. — Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Vogel (*Schw.* 37, 365). Tietzmann (*Taschenb.* 1821, 45).

85. Indifferentes Spiräaöl.

Löwig u. Weidmann (1839). *Pogg.* 46, 57; *Pharm. Centr.* 1839, 129.
Ettling. *Ann. Pharm.* 35, 241; *Pharm. Centr.* 1840, 837.

Vorkommen. In den Blüthen der *Spiraea ulmaria*, neben salicyliger Säure und krystallischem Campher. Ettling (Vergl. VI, 182).

Darstellung. 1. Man schüttelt das beim Destilliren der Blüthen mit Wasser übergegangene wässrige Destillat mit Aether, trennt diesen vom Wasser, schüttelt die ätherische Lösung mit Kalilauge, um salicylige Säure zu entfernen und verdunstet die zurückbleibende ätherische Lösung bei mäfsiger Wärme. Löwig u. Weidmann. — 2. Man schüttelt das durch Destilliren der Blüthen erhaltene Oel mit Kalilauge von 1,28 spec. Gew., destillirt es für sich oder mit Wasser und rectificirt es nach dem Entwässern mit Chlorcalcium. Man gewinnt $^1/_{30}$ des Spiräaöls. Ettling.

Eigenschaften. Wasserhelles, auf Wasser schwimmendes, leichter als rohes Spiräaöl siedendes Oel, ist neutral, riecht stark, der salicyligen Säure etwas ähnlich, schmeckt wenig brennend. Ettling. — Erstarrt theilweise in der Kälte. Löwig u. Weidmann. Löwig u. Weidmann fanden 71,21 Proc. C, 10,35 H und 18,44 O, also ist das Oel vielleicht $C^{20}H^{18}O^4$. Gm.

Zersetzungen. 1. Wird an der *Luft* ohne Sauerstoffaufnahme erst gelb, dann dunkler. — Das beim Rectificiren zuletzt übergegangene Oel scheidet kleine, farblose durchsichtige Spiefse im braun werdenden Oel ab. Ettling. — 2. Wird durch *Chlor* unter Entwicklung von Salzsäure heftig angegriffen, dickflüssig, aber nicht fest. Löwig u. Weidmann, Ettling. — 3. *Vitriolöl* färbt es braunroth, die Lösung wird durch Wasser unter Abscheidung von etwas scheinbar unverändertem Oel milchigweifs. — 4. Es lässt *Kalium* unverändert und röthet Lösungen von *Eisenoxydsalzen* nicht. Ettling.

Löst sich leicht in *Aether* und *Weingeist*. Ettling.

86. Syringaöl. — In den Blüthen des Lilac's, *Syringa vulgaris.* — Man erschöpft frische Blüthen im Verdrängungsapparate mit Aether, trennt die durchlaufende, gelbe, aufschwimmende, ätherische Schicht von der unteren wässrigen Lösung, destillirt von jener den Aether gröfstentheils ab, lässt den Rückstand freiwillig verdunsten und filtrirt das mit fester Masse gemengt zurückbleibende Oel. — Bernsteingelb, den Blüthen ähnlich riechend. — Scheidet beim *Aufbewahren* feste Massen (Syringacampher, *Schw.*) ab. Schwärzt *Eisen* fast gar nicht (wie Jonquillenöl). Favrot (1838. *J. chim. méd.* 14, 212).

87. Flüchtiges Oel von *Tagetes glandulosa.* — Hellgelb, sehr wurmwidrig. Fr. Esenbeck (*Br. Arch.* 3, 421).

88. Theeöl.

Mulder (1838). *Pogg.* 43, 163.

Vorkommen und Darstellung. Im Thee, den trocknen Blättern mehrerer Arten *Thea.* — 1. Man digerirt 100 Grm. Thee 48 Stunden hindurch mit 1 Liter Aether, giefst diesen dann ab, destillirt ihn bis zu 3 Unzen Rück-

stand ab, versetzt den Rückstand mit 1 Unze Wasser, destillirt das Gemenge im Salzbade zur Trockne, trennt die obere ätherische Schicht des Destillates von der unteren, schüttelt sie mit Chlorcalcium und lässt, davon abgegossen, den Aether freiwillig verdunsten. — Chinesischer Haysan gibt 0,79 Proc., Congo 0,60 Proc., Java-Haysan 0,98 Proc. Oel. — 2. Man destillirt 1 Th. Thee mit 1 Th. Kochsalz und 6 Th. Wasser, schüttelt das milchige, betäubend nach Thee riechende wässrige Destillat mit Aether, hebt die in der Ruhe aufschwimmende Aetherlösung ab, entwässert mit Chlorcalcium, destillirt bis auf geringen Rückstand und lässt von diesem den Aether freiwillig verdunsten. — Bei wiederholtem Destilliren des wässrigen Destillats über Kochsalz wird kein Oel erhalten. — Beim Destilliren des Thee's mit verdünnter Schwefelsäure erhält man schwach riechendes Destillat, aber kein Oel.

Eigenschaften. Citronengelb, leichter als Wasser, erstarrt leicht beim Erkalten (weil Campher gelöst enthaltend), riecht stark nach Thee, so betäubend, dass es narcotisch wirken würde, schmeckt nach Thee, aber nicht zusammenziehend. — Verharzt, nach 2. bereitet, an der Luft schnell.

89. Mexicanisches Traubenkrautöl.

W. Martini (1757). *Diss. de Chenopod. ambrosioid.*
Bley. *N. Tr.* 14, 2, 32. — *Repert.* 48, 96.
Becker u. Hirzel. *Pharm. Zeitschr.* 1854, 8.

Vorkommen und Gewinnung. Im mexicanischen Traubenkraut, *Chenopodium ambrosioides L.* — Man destillirt es mit Wasser und gewinnt 0,31 Proc. Oel, Martini, 0,319 Proc. Bley, 0,78—1,17. Becker.

Eigenschaften. Blassgelb, blassgrünlichgelb, Bley, rectificirt wasserhell, Hirzel, sehr dünnflüssig, Bley, rectificirt stark lichtbrechend. Hirzel. — Spec. Gew. rectificirt 0,902; Siedpunct 179—181. Hirzel. Erstarrt, auf Wasser schwimmend, in der Kälte talg- oder wachsartig. Martini. — Riecht stark nach dem Kraut, Becker, zugleich zwiebelähnlich, Bley; schmeckt stark gewürzhaft, etwas bitterlich, brennend, Bley, kühlend, dem Pfefferminzöl ähnlich. Becker.

Zersetzungen. 1. *Entzündet* sich leicht, Hirzel, verbrennt mit stark rufsender Flamme. Bley, Hirzel. — 2. Wird heftig von *rauchender Salpetersäure* angegriffen. — 3. Färbt sich mit *Vitriolöl* roth und verharzt. Bley.

Verbindungen. Gibt mit *wässrigem Ammoniak* ein dauerhaftes Liniment. Bley.

Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*, Bley, in 3 Th. Weingeist und 30 Th. Wasser. Becker.

90. Vitiveriaöl. — In der Wurzel eines in Indien wachsenden Grases. — Man destillirt sie zerkleinert mit Wasser, sammelt das übergehende Oel, zieht das zuletzt übergehende milchige Wasser mit Aether aus und lässt von dieser ätherischen Lösung den Aether freiwillig verdunsten. — Flüchtigeres Oel: gelblich durchsichtig, leichter als Wasser; minder flüchtiges Oel: trübe, dickflüssig, schwerer als Wasser, der Vorlage anhängend. Letzteres ist wahrscheinlich Gemenge von Oel und Harz; das Harz verbindet sich beim Behandeln des Oels mit wässrigem Natron mit diesem und lässt sich aus der Lösung durch Uebersättigen mit Salpetersäure abscheiden. Cap (1833. *J. Pharm.* 19, 48; *Ann. Pharm.* 7, 83).

91. Wandflechtenöl. — In der Wandflechte, *Parmelia parietina Achard.* — Man destillirt sie mit Wasser, erhält aus 20 Pfd. etwa 5 Gran Oel. Hellgrün (farblos, Hinterberger (*Repert.* 47, 199), butterartig dickflüssig, leichter als Wasser, riecht mulstrig, schmeckt ähnlich, hinterher kratzend. Gumprecht (1824. *N. Tr.* 1, 1, 62; *Repert.* 18, 241).

92. Wasserfenchelöl. — In den Samen von *Phellandrium aquaticum L.* — Man destillirt sie zerstofsen mit Wasser; erhält nach Remler 0,8 Proc. Oel.

Wasserfenchel mit $^1/_6$ Th. Pottasche, $^1/_4$ Th. Kalk und 6 Th. Wasser destillirt, gibt milchig trübes, stark riechendes und schmeckendes, ammoniakhaltiges, wässriges Destillat, auf dem 0,67 Proc. Oel schwimmen. FRICKHINGER. — Blassgelb, leichter als Wasser, PFAFF, dickflüssig, schwerer als Wasser, RAYBAUD (*J. Pharm.* 20, 453), beim Destilliren des Samens mit Kali gewonnen braungelb, dünnflüssig, von 0,8526 spec. Gew. bei 19°. FRICKHINGER. Riecht durchdringend, schmeckt anhaltend gewürzhaft, dem Samen ähnlich. PFAFF, FRICKHINGER. Neutral. Wirkt nicht narcotisch, aufser in grösseren Gaben bei Thieren. FRICKHINGER (*Repert.* 68, 1). — Fulminirt mit *Iod*, unter Entwicklung violetter Dämpfe, sprödes Harz lassend. Wird mit *rauchender Salpetersäure* dunkelbraun, dann farblos und zähe.

93. Wolfsfufsöl. — Im frischen Kraut des Wasserandorns, *Lycopus europaeus L.* — Man destillirt es mit Wasser. Grünes, butterartiges, wie die Pflanze riechendes, scharf schmeckendes Oel. GEIGER (1823. *Repert.* 15, 3).

94. Wolverleiöl. — *Arnicaöl.* — a. In den *Blüthen* von *Arnica montana L.* — Man destillirt sie mit Wasser. — Blau, HEYER (*Crell. chem. J.* 3, 100), gelb- bis bräunlichgrün, riecht eigenthümlich, ZELLER, nach Kamillen, HEYER; reagirt schwach sauer. ZELLER. — Erwärmt sich schwach mit *Iod*, wird rothgelbbraun und dickflüssig. Färbt sich mit *Salpetersäure* bräunlichgelb, beim Erhitzen viel Gas entwickelnd und festes Harz bildend. — Färbt sich mit *Vitriolöl* gelb- bis röthlichbraun. — Löst sich in 100 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. trübe und flockig; in 10—60 Th. *absolutem Weingeist* trübe und nur beim Erhitzen klar. ZELLER.

b. In den *Wurzeln* von *Arnica montana L.* — Man destillirt sie mit Wasser. — Wein- bis bräunlichgelb von 0,98—0,99 spec. Gew., reagirt schwach sauer. ZELLER. — Löst *Iod* ohne Gas und Wärmeentwicklung, wird rothbraun und dickflüssig. Färbt sich mit *Salpetersäure* unter Erwärmung und Gasentwicklung grasgrün bis gelbbraun, wird nach längerer Zeit dickflüssig. Färbt sich mit *Vitriolöl* purpurroth. — Löst sich in 2 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew., in jeder Menge *absolutem Weingeist.* ZELLER (*Stud. über äther. Oele.* Landau 1850).

95. Zitterwurzelöl. — In den Knollen von *Curcuma Zerubet Roxbourgh.* — Man destillirt sie mit Wasser. — Blassgelb, trübe, dickflüssig, schwerer als Wasser, riecht eigenthümlich, stark campherartig, schmeckt bitterlich, feurig campherartig. BUCHHOLZ (1817. *Alman.* 1817, 45).

Zweiter Anhang.

Fermentöle (alphabetisch geordnet).

Fermentolea.

Von *fermentare* gähren und *oleum* Oel. — Es sind flüchtige Oele, welche sich beim Gähren vieler Pflanzen erzeugen, nicht ursprünglich in diesen enthalten und wesentlich verschieden von den Oelen sind, welche nicht gegohrenen Pflanzen durch Destilliren mit Wasser entzogen werden können. Sie waren nach BECKER (*N. Br. Arch.* 55, 161) schon den Alchemisten bekannt und wurden als Quintessenzen bezeichnet; die Zahl der bekannten hat sich vermehrt, seit BÜCHNER (*Repert.* 53, 299) zuerst 1835 ein solches Oel aus gährendem Kraut von *Erythraea Centaurium Pers.* durch Destilliren abschied. — Die Fermentöle sind meistens weit löslicher in Wasser als die gewöhnlichen flüchtigen Oele. — Sie sind nach BERZELIUS (*Jahresber.* 27, 541) vielleicht eigenthümliche Alcohole, dem Fuselöl verwandt, welche mit Salzbildern und Säuren zusammengesetzte Aether bilden.

1. *Fermentöl von Chaerophyllum sylvestre.* — Man lässt das blühende Kraut mit Wasser übergossen gähren, destillirt es nach beendeter Gährung, versetzt das Destillat mit Kochsalz, schüttelt es mit Aether, hebt diesen von der wässrigen Lösung ab und lässt ihn verdunsten, wobei darin gelöstes Fermentöl zurückbleibt. — Braun, leichter als Wasser, riecht stark durchdrin-

gend und eigenthümlich, schmeckt gewürzhaft, nicht bitter, aber schwach kratzend. — Verdunstet schon beim Erwärmen auf 18° rasch; brennt beim *Entzünden* mit heller, leuchtender Flamme, zum Husten reizenden Dampf verbreitend. — Verwandelt sich mit *wässrigem Chlor* in gelbe, den Geruch des Oels bewahrende Flocken. Löst *Iod*. Wird von *Salpetersäure* heftig zersetzt, von *Vitriolöl* braun gefärbt, ohne seinen Geruch zu verlieren, wird durch Wasser milchig getrübt. — Gibt mit *wässrigem Ammoniak* Emulsion, löst sich schwer in *Wasser*, leicht in *Weingeist*, *Aether*, *fetten* und *flüchtigen Oelen*. Löst *Harz* auf. Bley (*N. Br. Arch* 45, 50).

2. *Fermentöl von Chelidonium majus. L.* — Aus den Wurzeln, wie Fermentöl von *Chaerophyllum sylvestre* zu erhalten. — Leichter als Wasser, riecht angenehm nach dem Bouquet des Weins, schmeckt schwach beifsend. Nicht sehr flüchtig. — Gibt mit *Iod* violette Lösung. Entwickelt mit *Salpetersäure* Salpetergas, gibt mit *Vitriolöl* schwach gefärbte, durch Wasser sich kaum trübende Lösung. — Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist*, *Aether*, *fetten* und *flüchtigen Oelen*. Bley (*N. Br. Arch.* 48, 156).

3. *Fermentöl von Conium maculatum.* — Wie Fermentöl von *Chaerophyllum sylvestre* aus dem frischen Schierling zu erhalten. — Farblos; riecht eigenthümlich, nicht nach Schierling, schmeckt scharf und brennend, ist nicht giftig. — Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Landerer (*Repert.* 94, 237).

4. *Fermentöl von Erythraea Centaurium Pers.* — Mit Wasser übergossenes Kraut entwickelt nach 12stündigem Maceriren mit Wasser merklichen, bis zu 60stündigem Maceriren zunehmenden, dann verschwindenden Geruch. Büchner. — Das wässrige Destillat ist blassgelb, weifslich getrübt, riecht durchdringend, belebend, gewürzhaft, in der Nähe nicht angenehm, Augen und Nase reizend, schmeckt äufserst brennend, dem Kreosot ähnlich, aber nicht anhaltend; röthet Lackmus vorübergehend, Büchner (*Repert.* 53, 303), reducirt beim Erwärmen mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber. Büchner. — Man macerirt frisches Kraut 48 Stunden mit Wasser, destillirt das Ganze, unterwirft das erhaltene riechende Destillat einer neuen Destillation und setzt dieses so lange fort, als Oeltropfen mit den Wasserdämpfen übergehen. — Dünnes, grünliches, eigenthümlich, nicht angenehm riechendes, nicht giftiges Oel. Büchner (*Repert.* 53, 299).

5. *Fermentöl von Echium vulgare. L.* — Man destillirt mit Wasser macerirtes, blühendes Kraut, schüttelt das Destillat mit Aether, mischt es mit Kochsalz und destillirt den davon abgehobenen Aether ab. — Blassgelbes Oel, leichter als Wasser, riecht anderen Fermentölen ähnlich. — Löst sich leicht in Weingeist und Aether. Bley (*N. Br. Arch.* 30, 167).

6. *Fermentöl von Erica vulgaris. L.* — Man destillirt frisches Kraut nach dem Maceriren mit Wasser, cohobirt das Destillat, destillirt es wiederholt nach Zusatz von Kochsalz, schüttelt es mit Aether, so lange dieser Geruch annimmt und destillirt diesen vorsichtig vom gelösten Oel ab. Man gewinnt 0,023 Proc. Oel. — Grüngelb, dünnflüssig, leichter als Wasser, riecht eigenthümlich, schmeckt süfslich, gewürzhaft, brennend, röthet Lackmus. — Brennt beim *Entzünden* mit heller, bläulich gesäumter Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen. — Verliert durch wässriges *Chlor* seinen Geruch nicht; löst *Iod* ohne Detonation. — Schäumt mit *rauchender Salpetersäure*, auf und die mit Wasser versetzte Lösung scheidet Harzflocken ab. — Färbt sich mit *Vitriolöl* dunkler, ohne den Geruch zu verlieren. Bley (*N. Br. Arch.* 21, 302).

7. *Fermentöl von Tussilago farfara L.* — Man lässt frisches, zerstampftes Kraut mit Wasser übergossen 10—12 Tage stehen, wobei das Kraut hellgrün wird, nach sauren Gurken riecht; destillirt das Ganze, sättigt das weinartig riechende Destillat mit Kochsalz, destillirt wieder, schüttelt das Destillat mit viel Aether, hebt diesen ab und verdunstet ihn, wo das gelöste Oel zurückbleibt. — Gelblich, leichter als Wasser, sehr flüchtig, riecht eigenthümlich, kräftig gewürzhaft, durchdringend, schmeckt gewürzhaft, weder brennend noch kühlend. — Entzündet sich leicht, brennt mit weifslicher, nachher mit röthlicher, rufsender Flamme. — Löst reichlich *Iod*; löst sich in *Vitriolöl*

mit gelblicher Farbe, ohne seinen Geruch zu verlieren, bräunt sich damit beim Erhitzen. — Bildet mit *Kali* weifsliche Seifenverbindung (? Gm.). — Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Bley (*Repert.* 62, 406. — *N. Br. Arch.* 13, 38).

8. *Fermentöl von Marrubium vulgare L.* — Man setzt das zerkleinerte Kraut mit Wasser übergossen der Sonne aus, wobei es widrigen Geruch entwickelt, destillirt, sättigt das Destillat mit Kochsalz, löst die dabei sich abscheidenden, auf einem Filter zu sammelnden Flocken in Aether und lässt diesen langsam verdunsten. — Das mit Kochsalz versetzte Destillat liefert beim Destilliren wässriges Destillat, dem durch Schütteln mit Aether Oel entzogen werden kann. — Leichter als Wasser, riecht eigenthümlich süfs, ätherisch, schmeckt gewürzhaft, wenig beifsend. — Verbrennt beim *Entzünden* mit Flamme ohne Kohle zu hinterlassen. Löst sich in *verdünnter Salpetersäure*, gibt mit *concentrirter Salpetersäure* eine bittere Substanz. Erhitzt sich mit *Vitriolöl*, eigenthümlichen Geruch annehmend. Entwickelt mit wässrigem *Chlor* Rosengeruch und bildet Harzhaut. — Löst sich in *wässrigem Alkali* und in *Wasser*. Bley (*N. Br. Arch.* 10, 67).

9. *Fermentöl von Achillea Millefolium L.* — Man lässt frisches, blühendes Kraut mit Wasser übergossen gähren, destillirt das Ganze, cohobirt, hebt vom Destillat das aufschwimmende blaue Oel ab, schüttelt das zurückbleibende Wasser nach Zusatz von Kochsalz mit Aether und lässt den sich abscheidenden Aether verdunsten. — Gelbbraunes Oel, riecht wenig gewürzhaft, schmeckt gewürzhaft bitterlich, etwas scharf; ist in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen* löslich. Bley (*N. Br. Arch.* 30, 167).

10. *Fermentöl von Plantagoarten.* — Aus den Wegerichblättern durch Gährung, Destilliren und Schütteln des Destillats mit Aether wie Fermentöl von *Achillea Millefolium* zu erhalten. — Gelb, durchsichtig, riecht ätherisch, entfernt nach Senföl, schmeckt gewürzhaft süfs, brennend, ist sehr flüchtig. — Färbt sich mit *rauchender Salpetersäure* unter Aufschäumen und Erhitzen dunkelbraun; die Lösung wird erst grüngelb, milchig trübe, dann klar, riecht nach künstlichem Moschus, schmeckt ekelhaft bitter. Gibt mit *Vitriolöl* dunkelbraunrothes Gemisch, aus dem Wasser nach Harz und Fermentöl riechende Harzflocken ausscheidet. — Löst sich in *Weingeist*, *Aether* und *Oelen*. Bley (*N. Br. Arch.* 40, 130).

11. *Fermentöl von Quercus Robur Willd.* — Aus frischen Eichenblättern durch Gähren, Destilliren und Behandeln des Destillats mit Aether wie Fermentöl von *Achillea Millefolium* zu erhalten. — Blassgrün, spec. Gew. 0,795, riecht angenehm erquickend, schmeckt süfs, brennend, röthet Lackmus. — Leicht entzündlich, verbrennt, durchdringend riechend, mit anfangs bläulicher, später weifser, nicht rufsender Flamme. Schäumt mit *rauchender Salpetersäure* unter starkem Erhitzen auf, ohne seinen Geruch zu verlieren. Färbt sich mit *Vitriolöl* unter Erhitzen dunkelrothbraun. — Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Bley (*N. Br. Arch.* 26, 48).

12. *Fermentöl von Salix pentandra L.* — Aus frischen Weidenblättern wie Fermentöl von *Achillea Millefolium* zu erhalten. — Gelb, leichter als Wasser, riecht gewürzhaft, dem Biebergeil ähnlich, zugleich nach Weidenlaub, röthet Lackmus. — Riecht stark beim *Erhitzen* und brennt entzündet mit stark rufsender Flamme, wenig Kohle hinterlassend. Löst reichlich *Iod.* Wird durch *rauchende Salpetersäure* ohne Entzündung unter Aufschäumen verdickt und scheidet dann auf Wasserzusatz hellgelbe, bitter schmeckende Harzflocken ab. Wird durch *Vitriolöl* unter schwacher Erwärmung braun und dickflüssig und scheidet dann nach Zusatz von Wasser nach dem Fermentöl riechende Harzflocken ab. — Löst sich wenig in *Wasser*, leicht nach jedem Verhältniss in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*, *Kreosot*. Bley (*N. Br. Arch.* 40, 129).

13. *Fermentöl aus Salvia pratensis L.* — Wie Fermentöl von *Achillea Millefolium* aus dem frischen Kraut zu erhalten. — Dunkelrothbraun, riecht widerwärtig, ätherisch, süfslich, schmeckt gewürzhaft. — Löst sich wenig in

Wasser, leicht in jeder Menge *Weingeist*, *Aether*, in *fetten* und *flüchtigen Oelen;* bildet mit *wässrigem Ammoniak* Liniment, wird sehr wenig von *wässrigem Kali* gelöst. Bley (*N. Br. Arch.* 51, 257).

14. *Fermentöl von Trifolium fibrinum L.* — Wie Fermentöl von *Achillea Millefolium* aus getrocknetem und selbst mit Wasser bereits ausgekochtem und fast nicht mehr bitter schmeckendem Kraut durch Gähren, Destilliren und Behandeln des mit Kochsalz gesättigten Destillats mit Aether zu erhalten. — Blassgelb, leichter als Wasser, riecht dem Fermentöl aus *Tussilago farfara* ähnlich, sehr gewürzhaft; schmeckt anfangs brennend und süfslich, hinterher gewürzhaft. — Brennt beim *Entzünden* unter Verbreitung stark riechender, zum Husten reizender Dämpfe mit blauer, schwach rufsender Flamme und hinterlässt wenig Kohle. — Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Bley (*Jahrb. pr. Pharm.* 2, 207).

15. *Fermentöl von Urtica urens L.* — Wie das Fermentöl von *Achillea Millefolium* aus dem blühenden, beim Gähren erst weinartig, dann scharf und betäubend riechenden Kraut zu erhalten. Dem Fermentöl von *Echium vulgare* ähnlich. Bley (*N. Br. Arch.* 30, 167).

16. *Fermentöl von Vitis vinifera L.* — Man destillirt gegohrene Weinblätter, cohobirt das Destillat, schüttelt es mit Aether, destillirt die Aetherlösung und rectificirt das übergegangene ätherische, eigenthümlich riechende Destillat, wobei darin gelöstes Fermentöl zurückbleibt. — Blassgelb, leichter als Wasser, riecht weinartig nach Weinblüthe und Reseda, schmeckt gewürzhaft brennend, süfslich, röthet Lackmus schwach, aber andauernd. — Verdunstet an der *Luft*, starken Geruch verbreitend. Erhitzt sich mit *rauchender Salpetersäure*, verharzt und färbt sich grasgrün. Gibt mit *Vitriolöl* erst weifses, dann hellrothes, später braunes Gemisch, ohne seinen Geruch zu verlieren. Verliert seinen Geruch nicht beim Schütteln mit *wässrigem Chlor*. Gibt mit *wässrigem Kali* helles Gemisch, aus dem sich später rothbraunes, unverändert riechendes Oel abscheidet. — Löst sich wenig in *Wasser*, unverändert in *Salzsäure*, *Essigsäure;* scheidet sich aus einem milchig trüben Gemenge mit *Schwefelkohlenstoff*, ferner aus einem mit *kohlensaurem Kali* sich bildenden Liniment unverändert aus, gibt mit *wässrigem Ammoniak* seifenähnliches Gemisch. Löst sich reichlich in *Weingeist*, *Aether* und *fetten Oelen;* in *Terpenthinöl* und *Citronenöl* anfangs milchig, später klar. Bley (*Repert.* 69, 301). Hiervon verschiedenes Oel kann aus Wein erhalten werden, wenn man denselben gefrieren lässt, aus dem flüssig gebliebenen Theil das Flüchtige abdestillirt und den Rückstand mit Aether schüttelt. Bley.

17 *Fermentöl kranker Aepfel.* — *Maloil*, Aepfelöl. — Bildet sich bei der Cellulostase, einer Krankheit der Aepfel und bedingt deren Moschusgeruch. Durch Destilliren mit Wasser aus denselben zu gewinnen. — Gelblichgrau, leichter als Wasser, siedet bei 109°, riecht nach Moschus, schmeckt herbe und scharf. Hält 64,15 Proc. C, 20,65 H, 15,15 O und 0,05 N. Verflüchtigt sich beim *Erwärmen* vollständig, verbrennt angezündet mit schwacher Flamme, wenig Rauch verbreitend. Wird durch *Chlor* unter Salzsäurebildung zersetzt. — Gibt mit trocknem *Salzsäuregas* krystallische Verbindung (*Chlorhydrate de maloïle*). Löst sich in *Weingeist* und *Aether*, ertheilt *Wasser* einen Moschusgeruch. Rossignon (*J. Pharm.* 27, 158; *J. pr. Chem.* 23, 398; *Ann. Pharm.* 39, 121).

Sauerstoffkern $C^{20}H^{14}O^2$.

Thymol.

$C^{20}H^{14}O^2$.

A. E. Arppe (1846). *Ann. Pharm.* 58, 42; Ausz. *Berz. Jahresber.* 27, 451.
Doveri. *N. Ann. Chim. Phys.* 20, 174; *Ann. Pharm.* 64, 374. — *Compt. rend.* 24, 390.
A. Lallemand. *Compt. rend.* 37, 498; *J. pr. Chem.* 60, 431; *Pharm. Centr.* 1853, 754. — *Compt. rend.* 38, 1022; *J. pr. Chem.* 62, 295; *Pharm. Centr.* 1854, 513. Bericht von Dumas u. Bussy *Compt. rend.* 39, 723. — *Compt. rend.* 43, 375. Bericht 43, 459. — Ausz. aus den angeführten Arbeiten *Ann. Pharm.* 101, 122. — Vollständig und mit Berichtigungen *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 148; Ausz. *Ann. Pharm.* 102, 119.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 93, 269. — 98, 307.
R. Haines. *Quart. J. chem. Soc.* 8, 289; *J. pr. Chem.* 68, 430. *Chem. Centr.* 1856, 593.

Thymian-Campher. Ajwakaphul der Indier. — Von Neumann (*Chymia medica* 21, 282) Brown und Forcke (*N. Br. Arch.* 17, 178) beobachtet, von Doveri und Lallemand untersucht. — Das von Arppe untersuchte Stearopten des Monardaöls wurde von Gerhardt (*Traité* 3, 610) und Stenhouse als Thymol erkannt. — Die (zum Theil abweichenden) Angaben von Stenhouse beziehen sich auf Campher aus Ptychotis-Oel, dessen Identität mit Thymol noch nicht vollständig festgestellt ist und welchen Er zu zwei verschiedenen Zeiten mit abweichenden Resultaten untersuchte.

Vorkommen. Im Thymianöl. — Im flüchtigen Oel von *Monarda punctata*. Arppe. Im flüchtigen Oel der Samen von *Ptychotis Ajowan* (oder *Ajwan*), einer ostindischen Umbellifere. Stenhouse, Haines.

Bildung. Durch Oxydation von Thymen oder Cyme. — Ein Gemenge von Thymen und Cyme war nach 4monatlichem Durchleiten von 1500 Liter trockner Luft dickflüssig und dunkelroth geworden und gab an Aetzkali reichlich Thymol ab. Lallemand.

Darstellung. a. *Bereitung des rohen Thymianöls.* Man destillirt zerstofsenes Thymiankraut mit Wasser in einer grofsen Blase. — 1 Pfd. trocknes Kraut gibt im Mittel 38 Gran, 1 Pfd. frisches 45,7 Gran Oel. Zeller (*N. Jahrb. Pharm.* 2, 78). — Bei wiederholtem Destilliren der Samen von *Ptycholis ajowan* mit Wasser werden 5—6 Proc. vom Gewicht der Samen an flüchtigem Oel erhalten, das hellbraun gefärbt ist, angenehm gewürzhaft riecht und bei 12° 0,896 spec. Gew besitzt. Stenhouse.

b. *Bereitung des Thymols.* — Man unterwirft Thymianöl der gebrochenen Destillation, wo bei 150° Sieden beginnt und bei rasch bis zu 175°, dann langsam auf 180° steigendem Siedpuncte Thymen und Cyme übergehen. Während die Temperatur der Flüssigkeit rasch von 180° bis auf 230° steigt, geht ein Gemenge von Thymen und Thymol über, dann zwischen 230° und 235° Thymol, das man für sich auffängt. Doveri. So wird nur eine unvollständige Trennung beider Bestandtheile erreicht, indem das unter 225° übergehende Destillat noch viel Thymol hält, daher man dasselbe zur Lösung des Thymols mit mäfsig concentrirter Natronlauge schüttelt, vom ungelöst aufschwimmenden Thymen trennt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, welche das Thymol abscheidet. Nachdem dieses erstarrt ist und auch das zweite zwischen 230° und 235° übergegangene Destillat durch Hineinlegen einiger Thymol-Krystalle zum Erstarren gebracht ist, presst man alle erhaltenen Krystalle wiederholt zwischen Fliefspapier aus und krystallisirt sie aus Weingeist um. Lallemand. — Arppe presst das beim Stehen des Monardaöls ausgeschiedene Thymol zwischen Fliefspapier und destillirt es für sich oder mit

Wasser. — STENHOUSE überlässt Oel von *Ptychotis ajowan* der freiwilligen Verdunstung, wo bei niedriger Temperatur allmählich Thymol krystallisirt, oder unterwirft das Oel der gebrochenen Destillation, fängt den zwischen 218 und 222° übergehenden Theil für sich auf, bringt ihn durch Schütteln oder Eintauchen in eine Kältemischung zum Erstarren und krystallisirt aus Thymen oder Weingeist um. HAINES zerlegt dasselbe Oel durch gebrochene Destillation in bei 175° siedendes Cyme (VII, 176) und in bei 230° siedendes Thymol, welches letztere Er durch Hineinlegen eines Thymolkrystalls zum Erstarren befördert.

Eigenschaften. Dünne, rhombische Tafeln, wohl des 2gliedrigen Systems. ARPPE. Winkel 82°30′ und 97°30′, spaltbar parallel den Kanten der Tafel. ARPPE. MILLER bei STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 93, 269) bezeichnet die $^1/_4$″ langen Krystalle als zwei- und eingliedrig. Derselbe bei STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 98, 310) beschreibt später zwei Krystallformen des Thymols. Aus dem rohen Oel krystallisirt es im dreigliedrigen System. Fig. 143. Rhomboeder, an welchen die Polkanten durch Flächen c abgestumpft sind. Aufserdem sind die Mittelkanten des Rhomboeders $r':r^3$, $r':r^5$ u. s. w. durch eine 6seitige Säule (s in Fig. 145) abgestumpft. Flächen c und s sehr schmal. s:s = 120°; r:c = 130°39′; r:r = 81°22′; r:a = 139°,19′. Aus Weingeist krystallisirt es im zwei- und eingliedrigen Systeme. Dünne, rhombische Tafeln (etwa wie Fig. 112), deren Kanten durch ungleich aufgesetzte Flächen n und h zugeschärft und deren spitze Ecken durch ungleich aufgesetzte Flächen t und f zugeschärft sind; die vierkantigen Ecken von h und n durch ein Flächenpaar m abgestumpft. f, i, m sind Hexaidflächen, u und u ein hinteres Augitpaar, t hintere schiefe Endfläche, h und h das zweite Paar. m:i = 90°; i:f = 76°37′; f:m = 90°; t:f = 137°43′; t:i = 118°54′; h:f = 130°39′; h:m = 139°21′; h:i = 81°20′; u:i = 130°42′; u:h = 130°38′; t:h = 118°49′; u:t = 137°47′; h:h = 98°,42′. In den aus Oel abgeschiedenen Krystallen gehen die Spaltungsrichtungen den Rhomboederflächen r parallel, schneiden sich also unter Winkeln von 81°22′; die aus Weingeist abgeschiedenen Krystalle spalten parallel i und h, da aber die Winkel i:h und h·h jenen Winkeln nahezu gleich sind, so glaubt M., beide Arten von Krystallen seien wohl im Wesentlichen auf dieselbe Form zu beziehen. Im festen Zustande etwas schwerer, im flüssigen leichter als Wasser. LALLEMAND. Spec. Gew. 0,932 bei 25°6, HAINES, des festen 1,0285. STENHOUSE. Schmilzt bei 44°, LALLEMAND, STENHOUSE, 48°, ARPPE, 52,7, HAINES, zum farblosen Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleiben kann, dann aber durch Hineinwerfen eines Thymolkrystalls, LALLEMAND, durch Schütteln oder Erkälten, STENHOUSE, erstarrt, wobei die Temperatur auf 44° stehen bleibt. Erstarrt nach dem Schmelzen bei 38°, aber wenn man es stärker über den Schmelzpunct hinaus erhitzt, so sinkt der Erstarrungspunct, so dass derselbe nach dem Erhitzen auf 70, 105, 140 und 170° bei 34, 33, 31$^1/_3$ und 31° liegt, wobei die Temperatur des Thymols auf 38, 37, 35$^1/_3$ und 35° steigt. ARPPE. Erstarrt nach dem Destilliren für sich, ARPPE, oder nach dem Zersetzen der kalischen Lösung durch Salzsäure, LALLEMAND, sogleich beim Erkalten. Scheint schon bei Mittelwärme zu verdunsten. MILLER. Kocht bei 220°, ARPPE, 222, STENHOUSE, 230, DOVERI, LALLEMAND. Lenkt die Ebene des polarisirten Lichts nicht ab. LALLEMAND. Riecht nach Thymian, ARPPE, HAINES, stark eigenthümlich, STENHOUSE, schwach, verschieden von Thymianöl. LALLEMAND. Schmeckt brennend scharf, ARPPE, stechend gewürzhaft. LALLEMAND. Neutral gegen Pflanzenfarben. LALLEMAND, STENHOUSE. Reagirt sauer. DOVERI. Dampfdichte bei 275° = 5,53, DOVERI, 5,42. LALLEMAND.

			Arppe. Mittel.	Doveri. Mittel.	Lallemand. Mittel.
20 C	120	80,00	79,88	78,7	79,94
14 H	14	9,33	9,42	10,0	9,46
2 O	16	10,67	10,70	11,3	10,60
$C^{20}H^{14}O^2$	150	100,00	100,00	100,0	100,00

	Stenhouse. Mittel.	Haines. Mittel.
C	79,73	79,59
H	9,24	9,55
O	11,03	10,86
	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,320
H-Gas	14	0,9702
O-Gas	1	1,1093
Thymoldampf	2	10,3995
	1	5,1997

Arppe untersuchte aus Monardaöl, Doveri und Lallemand aus Thymianöl, Stenhouse und Haines aus dem Oel von *Ptychotis ajowan* erhaltenes Thymol. Früher untersuchte Stenhouse Krystalle aus Ptychotis-Oel, welche 69,17 Proc. C, und 9,51 H hielten ($C^{44}H^{34}O^{10}$ = 69,84 C und 8,99 H. Stenhouse) und mit Chlor eigenthümliche Verbindung bildeten (VII, 397), aber später hält er diese Krystalle für identisch mit Thymol aus *Ptychotis*.

Isomer mit Cuminalcohol, Carvol und Carvacrol.

Zersetzungen. 1. Thymol wird durch wiederholtes Destilliren etwas verändert, so dass das Uebergehende weniger Kohle hält. Stenhouse. Zersetzt sich beim Erhitzen bis weit über seinen Siedepunct, daher auch die Dampfdichte zu hoch gefunden wird. Doveri. — 2. Erwärmt sich beim Mischen mit wasserfreier *Phosphorsäure*, färbt sich weinroth und wird zum Syrup, der beim Destilliren Oel übergehen lässt. Rectificirt man das Destillat 1 oder 2 Mal über wasserfreier Phosphorsäure, dann mit Wasser, so wird leichtes, farbloses, dünnflüssiges Oel erhalten, das bei etwa 175° kocht, 84,1 Proc. C und 10,15 H hält (woraus Doveri die Formel $C^{20}H^{14}O$ (Rechnung 84,5 C, 9,8 H) berechnet) und nach abermaligem wiederholtem Rectificiren über wasserfreier Phosphorsäure endlich wenig bei etwa 180° kochenden Kohlenwasserstoff liefert, der 89,2 Proc. C und 10,0 H hält, daher wohl $C^{20}H^{15}$ ist. (Rechnung = 90,3 C, 9,7 H). Doveri. Thymol wird durch wasserfreie Phosphorsäure zu einer grünen Substanz, die sich in Weingeist löst, durch Wasser aus dieser Lösung als dunkelgrüne, dicke, saure Flüssigkeit gefällt wird, aber weder für sich, noch mit Kali verbunden krystallisirt erhalten werden kann. Stenhouse. — 3. Wird bei 50—60° durch *Vitriolöl* in Thymolschwefelsäure, durch Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl auf 240° in *Acide sulfodraconique* verwandelt. Lallemand. — 4. *Chlor* wirkt im zerstreuten Tageslichte sehr heftig auf Thymol, entwickelt Wärme und Salzsäuregas, während das Thymol flüssig und anfangs weinroth wird. Vermeidet man zu starkes Erhitzen, so entsteht Trichlorthymol (welches sich, wenn $^2/_3$ vom Gewicht des Thymols an Chlor aufgenommen sind, zuweilen in Nadeln ausscheidet), dann bei fortgesetztem Einleiten von Chlor im hellen Tageslichte braunrothes, sehr zähes Oel, aus dem allmählich Quintichlorthymol krystallisirt. Lallemand. Thymol aus Ptychotis-Oel verschluckt Chlor rasch, erhitzt sich und bildet eigenthümliche Chlorverbindung (VII, 397), dann bei mehr Chlor unkrystallisirbares Harz. Stenhouse. Thymianöl bildet beim Destilliren mit 8 Th. Chlorkalk und 24 Th. Wasser Chloroform. Chautard (*Compt. rend.* 34, 485; *J. pr. Chem.* 56, 238). — 5. *Brom* verwandelt Thymol im Sonnenlichte in festes, weifses, erdiges Quinti-

bromthymol, das erst bei starker Wärme schmilzt, dabei sich zersetzt und Bromwasserstoff entwickelt und welches aus Aether krystallisirt erhalten werden kann. LALLEMAND. Brom wirkt auf Thymol aus Ptychotis-Oel rasch und bildet nicht krystallisirbare Substanz. STENHOUSE. — 6. Wird durch *Salzsäure* nicht verändert. STENHOUSE. Färbt sich beim Ueberleiten von *Salzsäuregas* rasch braun, nach Entfernung der überschüssigen Salzsäure purpurfarben, aber nimmt selbst beim Erwärmen nur um 2—3 Proc. an Gewicht zu und beim Destilliren wird unverändertes Thymol, dann rothe Substanz erhalten. Letztere wird durch Alkalien blau, beim Erwärmen damit grün, dann an der Luft wieder roth. Sie löst sich in Barytwasser mit blauer Farbe und kann aus dieser Lösung durch Kohlensäure mit dem kohlensauren Baryt gefällt, dann aus dem Niederschlage durch Weingeist ausgezogen werden, nach dessen Verdunsten sie als amorphe, dunkelviolette, chlorhaltige Masse zurückbleibt, die destillirbar ist und beim Erhitzen rothe Dämpfe bildet. ARPPE. — 7. Wird durch *Salpetersäure* lebhaft angegriffen, entwickelt Salpetrigsäure- und Kohlensäuregas und bildet weiches braungelbes, widrig riechendes Harz, DOVERI, und viel Oxalsäure. LALLEMAND. Salpetersäure löst Thymol langsam und bildet eine eigenthümliche, farblose, krystallisirende Säure, welche beim Erwärmen mit Chlorkalk kein Chlorpikrin bildet. STENHOUSE. (Bildung des Binitrothymols vergl VII, 376). — 8. Wird durch Kochen mit starken *Säuren* oder *Alkalien* (vergl. unten) zersetzt. STENHOUSE. — 9. Wässrige Thymolschwefelsäure (die Lösung des Thymols in Vitriolöl, STENHOUSE) erhitzt sich beim Zusammenbringen mit *Braunstein* oder *zweifach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure und lässt Thymoïl und wässrige Ameisensäure übergehen, während braune, bei Mittelwärme feste und zerreibliche Säure bleibt, die sich in Weingeist mit dunkelrother Farbe löst. LALLEMAND. — 10. Löst sich in *Eisessig* und liefert dann auf Zusatz von Vitriolöl Essigthymolschwefelsäure. LALLEMAND.

Verbindungen. Löst sich in etwa 333 Th. *Wasser*. LALLEMAND. Wird durch wässriges *Ammoniak* nicht verändert, aber nimmt viel Ammoniakgas auf und wird beim Entweichen desselben wieder fest. LALLEMAND. Thymianöl, mit wässrigem Ammoniak digerirt, wird gelb, dann roth, endlich dunkelbraun. LEWIS (*Alm.* 1780, 32).

Thymol löst sich in wässrigen *Alkalien* und verbindet sich mit ihnen. LALLEMAND. Thymol aus Ptychotis-Oel löst sich nicht in Alkalien, aber wird dadurch flüssig. STENHOUSE. Die Verbindungen werden an der Luft durch Kohlensäure oder Salzsäure unter Ausscheidung von Thymol zerlegt.

Thymol-Natron. — Leitet man Thymol in Dampfform über dunkelrothglühenden Natronkalk, so wird ohne Gasentwicklung krystallisirbare Substanz gebildet, die $C^{20}H^{13}NaO^2$ ist, beim Erwärmen schmilzt und in Wasser gelöst die Lösungen des salpetersauren Quecksilber- und Silberoxydes fällt. Die Quecksilberverbindung ist grauviolett, bei Mittelwärme durch verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure nicht, durch Salzsäure unter Ausscheidung von Thymol zerlegbar und enthält nach langem Waschen mit Essigsäure und Weingeist 56,8 Proc. Quecksilber, ist also $C^{20}H^{13}HgO^2,HgO$ (Rechnung = 56,07 Hg). LALLEMAND. Weingeistiges Thymol fällt weingeistige

Bleizuckerlösung nicht. Es fällt nicht *salpetersaures Silberoxyd*, auch nicht nach dem Hinzufügen von Ammoniak. STENHOUSE.

Thymol löst sich sehr leicht in *Weingeist*, *Aether* und in *Eisessig*. LALLEMAND. Es wird durch Wasser aus der weingeistigen Lösung nach STENHOUSE in Tropfen, nach LALLEMAND nicht gefällt.

Myrrhenöl.



$C^{20}H^{14}O^{2}$.

RUICKHOLDT. *N. Br. Arch.* 41, 10.

Myrrhol. — Das flüchtige Oel der Myrrhe, des Gummiharzes von *Balsamodendron Myrrha* und *Kataf*. Wird durch Destillation des weingeistigen Myrrhenextractes zu 2,2 Proc. vom Gewicht der Myrrhe erhalten. — Durch Destillation der Myrrhe mit Wasser erhielten BLEY u. DIESEL (*N. Br. Arch.* 43, 304) 1,6 bis 3,1 Proc. flüchtiges Oel, am wenigsten aus sauer reagirender Myrrhe, und Ameisensäure im wässrigen Destillat, welche Säure sich auch neben Weichharz bei Oxydation des Oels in Berührung mit Luft und Wasser bildet. — PFAFF (*Mater. med.?*) erwähnt ein flüchtiges Myrrhenöl, nicht mit Wasser destillirbar, schwerer als Wasser; BRANDES (*Almanach* 1819, 125) beschreibt ein dünnflüssiges, farbloses Myrrhenöl, ebenfalls schwerer als Wasser, mit Wasser, nicht mit Weingeist destillirbar. Letzteres verharzt an der Luft, bildet mit Salpetersäure trübes, blassrothes, mit Vitriolöl dunkelrothes Gemisch, aus dem Wasser weiße Flocken fällt. Es löst sich in Weingeist, Aether und fetten Oelen und wird der ätherischen Lösung durch Salzsäure entzogen, diese dunkelpurpurroth färbend. — BRACONNOT (*J. Pharm.* 15, 288; *Repert.* 34, 398) erhielt aus (vielleicht unächter) Myrrhe 3 Proc. blassgelbes flüchtiges Oel, das sich mit gleichviel kalter Salpetersäure roth färbte, löslich in 2—3 Theilen Weingeist oder Eisessig, leicht löslich in Aether.

Eigenschaften. Hellweingelbes, dickflüssiges Oel, von Myrrhengeruch und Geschmack, leichter als Wasser und schwerer als Weingeist. Reagirt sauer. Wird an der Luft dickflüssig und dunkler.

			RUICKHOLDT. Mittel.
20 C	120	80,00	79,34
14 H	14	9,33	10,16
2 O	16	10,67	10,50
$C^{20}H^{14}O^{2}$	150	100,00	100,00

RUICKHOLDT gibt die Formel $C^{22}H^{16\frac{1}{2}}O^{2}$, HELDT (*Ann. Pharm.* 63, 59) $C^{44}H^{32}O^{4}$, aber RUICKHOLDT's umgerechnete Analysen, deren eine 9,88 Proc. H gab, stimmen besser mit obiger Formel. KR.

Myrrhenöl löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Carvol.



$C^{20}H^{14}O^{2}$.

VÖLKEL (1840). *Ann. Pharm.* 35, 308. — *Ann. Pharm.* 85, 246; Ausz. *J. pr. Chem.* 60, 120.

SCHWEIZER. *J. pr. Chem.* 24, 257.

VARRENTRAPP. *Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Handwörterb. der Chemie* 4, 686.

Vorkommen. Im Kümmelöl neben Carven (VII, 267). VÖLKEL.

Darstellung. Man trennt aus Kümmelöl durch oft wiederholte gebrochene Destillation den zwischen 225—230° übergehenden Theil. VÖLKEL. Digerirt man Hydrothioncarvol mit verdünntem weingeistigen Kali,

so scheidet Wasser aus dem Filtrat Carvol ab, das man mit Chlorcalcium trocknet und rectificirt, wo es bei 250° übergeht. VARRENTRAPP.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig; spec. Gew. 0,953 bei 15°, VÖLKEL; Siedpunct über 250°. VARRENTRAPP. Riecht wie Carven. VÖLKEL.

			VÖLKEL.	VARRENTRAPP.
20 C	120	80,00	80,17	79,80
14 H	14	9,33	9,47	9,31
2 O	16	10,77	10,36	10,89
$C^{20}H^{14}O^{2}$	150	100,00	100,00	100,00

Nach VÖLKEL $C^{30}H^{21}O^{3}$ und somit = Carven ($C^{30}H^{24}$) minus 3 At. H und plus 3 At. O. Isomer mit Cuminalcohol, Thymol und Carvacrol.

Zersetzungen. 1. Carvol scheint beim *Erhitzen* in Carvacrol überzugehen und lässt beim Destilliren stark gefärbtes, dickflüssiges Oel. VÖLKEL. — 2. Wird von *Salpetersäure* und *Vitriolöl* heftig angegriffen und verharzt. — 3. Verwandelt sich beim Destilliren über *Phosphorglas* in Carvacrol. — 4. Gibt mit gepulvertem *Kalihydrat* destillirt Carvacrol. SCHWEIZER. — 5. Bildet mit weingeistigem *Hydrothion-Ammoniak* Hydrothion-Carvol. VARRENTRAPP. — 6. Leitet man nacheinander *Hydrochlor* und Luft über Carvol, so entsteht salzsaures Carvol (*Chlorhydrat de carvol.* GERHARDT), das 18,79 Proc. HCl hält, also $C^{20}H^{14}O^{2}$,HCl ist. (Rechn. 19,55 Proc. HCl.) VARRENTRAPP.

Carvol verschluckt reichlich *Blausäure* und verliert sie bei längerem Durchleiten von Luft vollständig. VARRENTRAPP.

Carvacrol.



$C^{20}H^{14}O^{2}$.

SCHWEIZER (1841). *J. pr. Chem.* 24, 271; ferner 26, 118.
CLAUS. *J. pr. Chem.* 25, 266.

Camphokreosot. CLAUS.

Bildung. Beim Destilliren von Kümmelöl mit Phosphorglas neben Carven, mit gepulvertem Kalihydrat neben Harz, mit Kalium unter Wasserstoffentwicklung; mit Carven gemengt bei wiederholtem Destilliren des Kümmelöls mit Iod, so lange sich Hydriod entwickelt und Zersetzen des Destillats mit wässrigem Kali. SCHWEIZER. — Beim Destilliren von Campher mit gleichviel Iod, neben Camphin, Colophen und Camphoresin, CLAUS, beim Erhitzen von Carvol mit geschmolzener Phosphorsäure oder gepulvertem Kalihydrat. VÖLKEL (*Ann. Pharm.* 85, 244). — Beim Destilliren von Thujaöl mit Iod neben Thujon und Colophen oder beim Destilliren mit Kalihydrat neben Harz. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 30, 376).

Darstellung. 1. Man destillirt Kümmelöl über Phosphorglas, bis alles Carven übergegangen, decanthirt das schwer flüchtige zurückbleibende Oel von der gewässerten Phosphorsäure und destillirt es für sich. — 2. Man destillirt Kümmelöl mit gepulvertem Kalihydrat, wo Carven übergeht, löst den Rückstand in Wasser, trennt vom sich ausscheidenden Harz, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt das sich ausscheidende dicke Gemenge von Carvacrol und Harz für sich. SCHWEIZER. — 3. Man destillirt gemeinen Campher mit gleichviel Iod, wo anfangs Camphin übergeht, dann bei stärkerem Erhitzen des Rückstandes mit Colophen gemengtes Destillat erhalten wird.

Dieses löst man in Kalilauge, scheidet es aus der Lösung mit Säure und destillirt das erhaltene Oel über Kalk. CLAUS.

Eigenschaften. Wasserhelles oder gelbliches, dickflüssiges Oel. Schwerer als Wasser, SCHWEIZER, leichter als Wasser, CLAUS. — Siedpunct fast genau 232°. SCHWEIZER. — Riecht kreosotähnlich, VÖLKEL, CLAUS, eigenthümlich unangenehm, als Dampf stechend und Husten erregend; schmeckt anhaltend, stark, beifsend, SCHWEIZER, kreosotähnlich, anfangs süfslich, hinterher kratzend. CLAUS.

			SCHWEIZER. a.	SCHWEIZER. b.
20 C	120	80,00	80,73	80,35
14 H	14	9,33	9,66	9,42
2 O	16	10,77	9,61	10,23
$C^{20}H^{14}O^2$	150	100,00	100,00	100,00

a. mit Phosphorsäure, b. mit Kalihydrat dargestellt. — Ist nach der Formel $C^{40}H^{28}O^3$ zusammengesetzt, SCHWEIZER; ist Carvol ($C^{30}H^{21}O^3$) — HO = $C^{30}H^{20}O^2$, VÖLKEL; ist isomer dem Thymol, CAHOURS, GERHARDT (*Traité* 3, 615). — Camphokreosot von CLAUS ist identisch mit Carvacrol. SCHWEIZER.

Zersetzungen. 1. Brennt beim *Entzünden* mit heller, stark rufsender Flamme. — 2. Bildet mit *Salpetersäure* unter Entwicklung salpetriger Säure gelbes Harz (das in Weingeist und Wasser löslicher als das aus Carven mit Salpetersäure erhaltene Harz (VII, 268) ist; seine weingeistige Lösung färbt stark rothgelb und wird durch Bleizucker nicht gefällt). — 3. Wird beim Erwärmen mit *Kalium* unter Wasserstoffentwicklung dunkelbraun, dickflüssiger, zuletzt hart und scheidet dann mit Wasser Carvacrol aus, verunreinigt mit wenig braunem, in wässrigem Kali unlöslichen Harze. Säuren fällen aus der Lösung noch mehr Carvacrol und ein in Kalilauge lösliches Harz. — Die Harze sind durch Einwirkung des gebildeten Kalihydrats auf Carvacrol entstanden. — 4. Färbt sich mit *Kalihydrat* unter Wärmeentwicklung sogleich dunkelbraun, verdickt sich beim Erhitzen, scheidet nach Zusatz von Wasser in Kalilauge unlösliches Harz ab, während sich aus der Lösung nach Zusatz von Säuren in Kalilauge lösliches Harz abscheidet. — Beide Harze gleichen den bei Einwirkung von Kalihydrat auf Kümmelöl sich bildenden Harzen. — 5. Verschluckt *Ammoniak*, wird dünnflüssiger, rothbraun, verliert aber alles Ammoniak beim Erwärmen, etwas rothbraunes Harz hinterlassend.

Weingeistiges Carvacrol gibt mit *weingeistigem Bleizucker* keinen Niederschlag. SCHWEIZER. — Es macht Eiweifs gerinnen. CLAUS. — Löst sich etwas in *Wasser*, leicht in wässrigem *Kali*, in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Carvol.

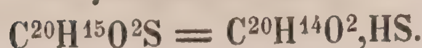
Rohes Kümmelöl.

Das durch Destillation der zerstofsenen Samen von *Carum Carvi* mit Wasser gewonnene flüchtige Oel ist ein Gemenge von Carven (VII, 267) und Carvol. SCHWEIZER. VÖLKEL. — Trockner Samen liefert 4,37 Proc. TROMMSDORFF, 4,17 MARTIUS, (*Repert.* 39, 242), 3,12 RAYBAUD, 5,12 HOPFF (*Jahrb. pr. Pharm.* 12, 99), 4 Proc., sächsischer Samen 3 Proc. VAN HEES (*Pharm. Centr.* 1847, 380). Nur durch mehrmaliges Destilliren des Kümmels mit Was-

ser erhält man alles Oel. MARTIUS. — Rohes Kümmelöl ist blassgelb bis farblos, dünnflüssig, von 0,94 LEWIS, 0,938 VÖLKEL, 0,962 MARTIUS, 0,913—0,926 VAN HEES, 0,91 bis 0,97 spec. Gew. ZELLER. Es beginnt bei 175° zu sieden, lässt anfangs vorzugsweise Carven übergehen, dann bei bis zu 232° steigender Temperatur Carvol und lässt wenig zähen Rückstand. VÖLKEL. Es erstarrt nach BIZIO (*Brugn. Giorn.* 19, 360) theilweis beim Erkälten. Riecht nach Kümmel, schmeckt brennend, scharf bitterlich, weniger stark das zuerst übergegangene Destillat. SCHWEIZER. Es hält nach VÖLKEL von 86,10 bis zu 78,60 Proc. wechselnde Mengen Kohle und von 11,09 bis zu 9,22 Proc. Wasserstoff, je nach dem es mehr Carven oder Carvol hält. Aehnliche Resultate erhielt SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 24, 257; *Ann. Pharm.* 40, 329; *Rev. scient.* 8, 195). — Es färbt sich am *Licht* und an der *Luft* dunkler, SCHWEIZER, beim Aufbewahren freiwillig durch Bildung einer flüchtigen (durch Erwärmen mit ½ Maafs weingeistigem Kali, Fällen des Oels mit Wasser und Destilliren abscheidbaren) Substanz. VÖLKEL. Beim jedesmaligen *Destilliren* bleibt (wohl wegen theilweiser Zersetzung des Carvols KR.) gefärbter, dicker Rückstand, VÖLKEL, rothgelbes sprödes, in absolutem Weingeist und Aether lösliches Harz, 75,15 Proc. C, 8,98 H und 25,87 O haltend. SCHWEIZER. — Es löst ein Gemenge von *Schwefel* und *Phosphor* beim Erwärmen unter Bildung von unangenehm riechendem, nach dem Kochen mit Kali flüchtigem Oel und wahrscheinlich von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff. SCHWEIZER. — Löst *Iod* mit dunkelbraunrother Farbe, Erwärmung und schwachem Verpuffen, FLASCHHOFF (*Br. Arch.* 33, 225), verdickt sich und verharzt, WINCKLER (*Repert.* 33, 185). Bei wiederholtem Destilliren entwickelt die dunkelbraune Lösung von Jod in Kümmelöl Hydriod, wird gelb, beim Erkalten wieder roth und gibt beim Destilliren Carven und zurückbleibendes Carvacrol. SCHWEIZER. Nur altes Kümmelöl erwärmt sich mit Jod und verpufft. ZELLER (*Studien über äther. Oele.* Landau 1850). — Liefert mit *rauchender Salpetersäure* schwarzes, schmieriges Harz, HASSE (*Crell. Ann.* 1785, 1, 422), Kleesäure, GREN (*Crell. Ann.* 1786, 2, 151), GROTTHUSS (*N. Gehl.* 8, 709). Mit *Vitriolöl* bildet Kümmelöl schwarze Masse, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Wärme. SCHWEIZER. — Färbt sich mit gepulvertem *Kalihydrat* sogleich stark braun; das Gemenge liefert bei wiederholtem Destilliren farbloses Carven und lässt dicke, sich stark aufblähende, aus Carvacrol, einem in wässrigem Kali löslichen und einem darin unlöslichen Harze bestehende Masse. Das beim Behandeln des Rückstandes mit wässrigem Kali zurückbleibende, dunkelbraune, spröde, bei 90° schmelzende, in Weingeist und Aether lösliche Harz hält 80,90 Proc. C, 9,23 H und 9,87 O; das aus der Kalilauge mit Vitriolöl neben Carvacrol sich ausscheidende dunkelbraune, durchsichtige, spröde, bei 100° schmelzende, Harz, dessen weingeistige Lösung durch Bleizucker nicht gefällt wird, hält 77,88 Proc. C, 8,56 H und 13,56 O. SCHWEIZER. Mit *weingeistigem Kali* erwärmt lässt es weiches, gefärbtes, nur zum kleinen Theil in wässrigem Kali lösliches Harz. VÖLKEL (*Ann. Pharm.* 35, 308 und 85, 246). — Wird über *Kalk* und *Kalkhydrat* destillirt nicht verändert. SCHWEIZER. — Liefert beim Destilliren mit wässrigem *chromsauren Kali* und Schwefelsäure Essigsäure und eine eigenthümliche, von der Chromsäure grösstentheils wieder zerstörte Säure. PERSOZ (*Compt. rend.* 13, 433; *J. pr. Chem.* 25, 59; *Ann. Pharm.* 44, 34). Färbt sich beim Erhitzen mit *Sublimatstaub* erst braun, dann schwarz, viel saure Dämpfe entwickelnd. J. DAVY (*Phil. Trans.* 1822, 360).

Rohes Kümmelöl verschluckt reichlich *Hydrothiongas*, nimmt widrigen Geruch an und scheidet nach einigen Tagen etwas Schwefel aus. PLANCHE (*J. Pharm.* 8, 372). (Vergl. VII, 374). Löst *Schwefel* beim Erwärmen reichlich, scheidet ihn beim Erkalten wieder aus, ebenso *Phosphor*, löst aber nicht *Chlorcalcium*. Löst sich etwas in *Wasser*, theilt ihm seinen Geruch und Geschmack mit, ist leicht löslich in *Weingeist* und *Aether*. SCHWEIZER.

Hydrothion-Carvol.



$C^{20}H^{15}O^{2}S = C^{20}H^{14}O^{2},HS.$

VARRENTRAPP. *Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Handw. d. Chem.* 4, 686.

Sulfhydrate de carvol. GERHARDT.

Der über 190° übergehende Antheil des Kümmelöls (der hauptsächlich Carvol hält) mit gleichem Maafs weingeistigem Hydrothion-Ammoniak übergossen, scheidet nach halbstündigem Stehen Krystalle von Hydrothion-Carvol aus, die man nach dem Abtropfen der Mutterlauge mit Weingeist wäscht und aus heifsem Weingeist umkrystallisirt.

Weifse, seidenglänzende, oft über 1 Zoll lange, ½ Linie breite Nadeln, beim Erhitzen schmelzend und gröfstentheils unzersetzt flüchtig.

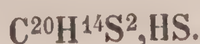
			VARRENTRAPP.
20 C	120	71,86	71,9
15 H	15	8,98	9,0
2 O	16	9,58	9,4
S	16	9,58	9,7
$C^{20}H^{14}O^{2},HS$	167	100,00	100,0

Brennt beim Entzünden mit leuchtender, rufsender Flamme, schweflige Säure entwickelnd. — Wird in weingeistiger Lösung durch *Hydrothion* in Hydrothion-Schwefelcarvol verwandelt. — Verwandelt sich, im geschmolzenen Zustande mit *Salzsäuregas* behandelt, unter Entwicklung von Hydrothion in braunes Oel. — Verliert beim Digeriren mit verdünntem weingeistigen *Kali* Schwefel und wird zu durch Wasser fällbarem Carvol. — Verharzt, wenn es mit Bleisuperoxyd gemengt auf 135° erhitzt wird, gröfstentheils und entzündet sich bei höherer Temperatur plötzlich.

Löst sich in *Weingeist*, besonders bei längerem Sieden und krystallisirt beim Erkalten. VARRENTRAPP.

Anhang zu Hydrothion-Carvol.

Hydrothion-Schwefelcarvol.



$C^{20}H^{14}S^{2},HS.$

VARRENTRAPP. (1849). *Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Handwört. d. Chemie* 4, 686.

Darstellung. 1. Man leitet in weingeistiges oder in Weingeist vertheiltes Hydrothion-Carvol (VII, 375) längere Zeit Hydrothion, sammelt das zu Boden sinkende zähe, schwach gelbliche Oel, löst es in 3—4 Maafs Aether, mischt die Lösung mit 18—24 Maafs starkem Weingeist, wobei sich weifse, bei längerem Stehen harzig zusammenballende Flocken abscheiden, erhitzt das Ganze zum Sieden und kocht das dabei erweichende Harz unter starkem Schütteln noch 1—2 Mal mit frischem Weingeist aus. — 2. Man leitet Hydrothion 10—20 Stunden lang durch die noch Oel und Hydrothion-Ammoniak enthaltende, vom Hydrothion-Carvol abgegossene Mutterlauge (VII, 374), löst das sich ausscheidende zähe Oel in Aether, fällt es aus dieser Lösung mit Weingeist und wiederholt das Auflösen in Aether und Fällen mit Weingeist 2—3 Mal.

Eigenschaften. Weifses, sprödes, leicht zerreibliches Harz; schmilzt bei 78° zu fast farblosem Oel, lässt sich bei 40° zu atlasglänzenden Schnüren ausziehen und drehen.

20 C	120	65,58	65,68
15 H	15	8,19	8,22
3 S	48	26,23	26,76
$C^{20}H^{14}S^2,HS$	183	100,00	100,66

Gibt in Aether gelöst mit einer ätherischen Lösung von *Sublimat* einen weifsen Niederschlag, der wechselnde Mengen von Quecksilber (18,5 — 70,5 Proc.) und Chlor (5,6 — 11,1 Proc.) enthält, je nachdem eine oder die andere Lösung überschüssig war, und der beim Trocknen Salzsäure verliert, ohne sich äufserlich zu verändern. — Gibt in viel Aether gelöst mit weingeistigem *Zweifach-Chlorplatin* wechselnd zusammengesetzte Niederschläge.

Thymolschwefelsäure.



$C^{20}H^{14}S^2O^8 = C^{20}H^{14}O^2,2SO^3$.

A. Lallemand (1853). *Compt. rend.* 37, 498; *J. pr. Chem.* 60, 432; Ausz. *Ann. Pharm.* 101, 120. — *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 150; Ausz. *Ann. Pharm.* 102, 119.

Acide sulfothymique. Sulfothyminsäure.

Bildung und Darstellung. Thymol löst sich bei 50—60° reichlich in Vitriolöl und gesteht beim Erkalten zur schwach roth gefärbten Krystallmasse. Durch Auflösen derselben in Wasser, Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd werden thymolschwefelsaurer Baryt oder Bleioxyd erhalten, aus denen man die Thymolschwefelsäure abscheidet, welche durch Verdunsten ihrer wässrigen Lösung im Vacuum krystallisirt erhalten wird. Thymol aus Ptychotis-Oel löst sich in mäfsig warmem Vitriolöl zur rothen, beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit, die mit heifsem Wasser unter Abscheidung weniger rother Oeltropfen farblose, beim Erkalten krystallisirende Lösung gibt. Die Krystalle sind eine gepaarte Schwefelsäure, die mit Baryt und Bleioxyd krystallisirbare Salze bildet, zu wenig für eine Analyse. Stenhouse (*Ann. Pharm.* 98, 313).

Eigenschaften. Durchscheinende, perlglänzende Tafeln oder Säulen. Zerfliefst nicht an der Luft. Hält 2 At. Krystallwasser, ist also $C^{20}H^{14}S^2O^8 + 2$ Aq.

Bildet mit *Salpetersäure* in wässriger Lösung behandelt Binitrothymol, mit Schwefelsäure und *Braunstein* oder *zweifach-chromsaurem Kali* Thymoïl.

Löst sich sehr leicht in *Wasser*.

Thymolschwefelsäure bildet mit den Salzbasen die *thymolschwefelsauren Salze, sulfothymates.* Diese sind $C^{20}H^{13}MS^2O^8$. Sie krystallisiren alle in Formen des 2- und 1-gliedrigen Systems. Sie zersetzen sich bei 120° unter violettrother Färbung und Verflüchtigung von Thymol. Das beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in sehr harten, gut ausgebildeten Krystallen anschiefsende *Ammoniaksalz*, das *Kali-* und *Natronsalz* hinterlassen dabei wasserfreies zweifach-schwefelsaures Salz. (Aber da die Salze nur 13 At. H und 8 At. O halten, fehlt es an 1 At. HO. $C^{20}H^{13}MS^2O^8 = [C^{20}H^{14}O^2 - HO] + MO,2SO^3$. Kr.). Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser, absolutem Weingeist und etwas weniger in Aether.

Essigthymolschwefelsäure.



$C^{24}H^{16}S^{2}O^{10} = C^{4}H^{3}O^{3},C^{20}H^{13}O,2SO^{3}.$

Lallemand (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 150; **Ausz.** *Ann. Pharm.* 102, 120.

Acide sulfacétothymique.

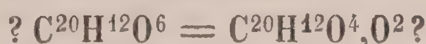
Löst man Thymol in Eisessig und fügt dem Gemenge Vitriolöl hinzu, dem etwas wasserfreie Schwefelsäure zugemischt ist, so findet bei gelinder Wärme Vereinigung statt, worauf sich beim Erkalten violette Krystallmasse abscheidet, die man auf porösem Porcellan trocknet und im Vacuum über Aetzkalk von überschüssiger Essigsäure befreit. Diese Krystalle sind Essigthymolschwefelsäure.

Löst sich in *Wasser*. Bildet mit den *Salzbasen* krystallisirbare Salze, die bei 110° ohne Zersetzung wasserfrei werden, aber beim Kochen oder raschen Eindampfen ihrer wässrigen Lösung sich unter Freiwerden von Essigsäure zersetzen. Die Salze lösen sich in Wasser und Weingeist.

Essigthymolschwefelsaurer Baryt wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten und ist $C^{24}H^{15}S^{2}O^{9}$, BaO.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{12}O^{4}$.

Quassiin.



? $C^{20}H^{12}O^{6} = C^{20}H^{12}O^{4},O^{2}$?

Winckler. *Repert.* 54, 85; **ferner** 65, 74.
Wiggers. *Ann. Pharm.* 21, 40.

Von Winckler 1835 entdeckt, nachdem bereits Thomson (*Dessen Syst. d. Chem.* 4, 47); Pfaff (*Dessen Syst. d. Mat. med.* 2, 11) und Buchner (*Repert.* 24, 257) das Verhalten des von ihnen als Extract erhaltenen Quassiabitters zu Reagentien beschrieben hatten. — Als Keller (*Repert.* 52, 197) die wässrige Lösung von altem, beim Stehen krystallisch gewordenen Quassiaextract mit Bleiessig fällte, das durch Hydrothion von Blei befreite Filtrat zum Extract verdunstete und mit Weingeist auszog, bildeten sich in dem zum Extract verdunsteten Auszuge Krystalle, welche er für Quassiabitter, Wiggers für Salpeter oder Kochsalz hält.

Quassiabitter, Quassit, Quassin. — Der bittere Stoff des Holzes von *Quassia amara* u. *excelsa*, vielleicht auch der Rinde von *Quassia Simaruba*, insofern das weingeistige Extract dieser Rinde, durch Bleizucker von Aepfel- und Gallussäure und vom überschüssigen Blei durch Hydrothion befreit, mit dem Quassiabitter der älteren Autoren nach Morin (*J. Pharm.* 8, 57) übereinkommt. — Durch Destilliren von Quassienholz mit Wasser erhielt Bennerscheidt (*Br. Arch.* 36, 255) weifse tafelförmige Masse von eigenthümlichem Geruch nach Quassia, Seinen Quassiencampher.

Darstellung. 1. Man zieht 3 Unzen Holzpulver mit 2 Pfd. Weingeist von 80 Proc. aus, verdunstet die Tinctur im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt und verdunstet zum Extract. Dieses wird wiederholt mit kleinen Mengen absolutem Weingeist behandelt, so lange dieser bitteren Geschmack annimmt, das Filtrat bis fast zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit heifsem Wasser ausgezogen, wobei wenig dunkelbraunes Harz bleibt, während die hellgelbe, durch Thierkohle zu entfärbende Lösung bei gelindem Verdunsten Quassiinkrystalle liefert. Winckler. — Aus selbstbereitetem

wässrigen Quassienextract konnte WINCKLER auf keine Weise Quassiin erhalten, vielleicht weil schon einige Veränderung eingetreten war. — 2. Man kocht 8 Pfd. Quassienholz mit Wasser aus, verdunstet den Absud auf 6 Pfd, mengt den erkalteten Rückstand mit gelöschtem Kalk, wodurch vorzüglich Pectin abgeschieden wird, lässt einen Tag unter öfterem Umschütteln stehen, filtrirt, verdunstet das Filtrat fast bis zur Trockne und kocht es mit Weingeist von 80 bis 90 Proc. aus, welcher Gummi, Kochsalz und Salpeter zurücklässt und Quassiin nebst braunem Farbstoff, etwas Kochsalz und Salpeter löst. Man destillirt den Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zur Trockne, löst ihn in möglichst wenig absolutem Weingeist und vermischt mit viel Aether, wo brauner Farbstoff niederfällt. Das zur Trockne verdampfte Filtrat wird wieder in absolutem Weingeist gelöst, mit Aether gefällt und dieses so oft wiederholt, bis beim Verdunsten fast farbloser Rückstand bleibt, der keine Salze mehr enthält. Zuletzt giefst man die weingeist-ätherische Lösung auf ein wenig Wasser und lässt freiwillig verdunsten, wo Quassiin krystallisirt. — Werden die durch Aether gefällten Substanzen wiederholt mit Weingeist und Aether wie oben behandelt, so liefern sie noch etwas Quassiin. WIGGERS.

Eigenschaften. Krystallisirt aus mit Wasser vermischter weingeistig-ätherischer Lösung bei freiwilligem Verdunsten, oder aus der heifsen wässrigen oder schwach weingeistigen beim Erkalten in weifsen undurchsichtigen glänzenden Säulen, die bei 100° im Luftstrom 1,3 Proc., dann bis zum Schmelzen erhitzt noch 0,37 Proc. an Gewicht verlieren. WIGGERS. Sehr zarte, feine, seidenglänzende Nadeln. WINCKLER. — Schmilzt etwas schwieriger als Colophonium und erstarrt zur durchsichtigen, gelblichen, sehr spröden Masse. — — Wird aus Lösungen in absolutem Weingeist oder Aether als durchsichtiger Firniss erhalten, der beim Begiefsen mit Wasser weifs und undurchsichtig, aber nicht krystallisch wird. Luftbeständig, geruchlos, neutral. Schmeckt äusserst bitter, wie Quassiaholz, aber weit intensiver. WIGGERS. Reagirt nach WINCKLER schwach alkalisch.

			WIGGERS. Mittel.
20 C	120	66,67	65,75
12 H	12	6,67	6,89
6 O	48	26,66	27,36
$C^{20}H^{12}O^6$	176	100,00	100,00

So nach GERHARDT (*Traité* 4, 330). Nach WIGGERS $C^{20}H^{12\frac{1}{2}}O^6$.

Zersetzungen. Wird beim *Erhitzen* im Röhrchen über seinen Schmelzpunkt dünnflüssiger, färbt sich braun, verkohlt und liefert brenzlich-säuerlich riechende, Lackmus röthende Dämpfe, die schwach bitter schmecken. WIGGERS. — Brennt in offenem Feuer, wie Harz, mit leuchtender stark russender Flamme und lässt lockere leichtverbrennliche Kohle. WIGGERS. — *Salpetersäure* von 1,25 spec. Gew. löst Quassiin anscheinend unverändert und verwandelt es beim Erhitzen unter Salpetergasentwicklung in Kleesäure. WIGGERS. — *Vitriolöl* bildet bei Mittelwärme farblose Lösung, aus der Wasser scheinbar unverändertes Quassiin fällt, und verkohlt es beim Erhitzen. WIGGERS.

Löst sich nicht sehr leicht in *Wasser*, WINCKLER; langsam in 222 Theilen von 12°, doch leichter in Wasser, das fremde Stoffe enthält. WIGGERS.

Neutralisirt die *Säuren* nicht. Die Lösung in Salzsäure lässt beim Verdunsten salzsäurefreies Quassiin. WIGGERS. Neutralisirt nach WINCKLER die Säuren nur sehr wenig.

Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch *Iod*, *Chlor*, *Bleizucker*, *Bleiessig*, *Eisensalze*. WIGGERS. Sie wird nach WINCKLER, nicht nach WIGGERS durch *Sublimat* gefällt.

Gerbstoff fällt weingeistiges Quassiin in dicken weissen Flocken. WINCKLER.

Löst sich leicht in *Weingeist*, besonders in heissem absoluten. Die gesättigte Lösung in Weingeist von 90 Proc. wird durch Wasser getrübt, durch viel Wasser wieder geklärt. WIGGERS.

Löst sich sehr wenig in *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{10}O^{6}$.

Opianyl.



$$C^{20}H^{10}O^{8} = C^{20}H^{10}O^{6},O^{2}.$$

DUBLANC (1832). *Ann. Chim. Phys.* 49, 17.
COUERBE (1832). *Ann. Chim. Phys.* 49, 44. — 50, 337. — 59, 148.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 68, 157.
ANDERSON. *R. Soc. Edinb. Transact.* 20, 347; *Ann. Pharm.* 86, 190. — *R. Soc. Edinb. Transact.* 21, 204; *Ann. Pharm.* 98, 44.

Meconine von COUERBE, *Meconin*.

Von DUBLANC zuerst bemerkt, von COUERBE rein dargestellt.

Vorkommen. Im Opium. DUBLANC, COUERBE.

Bildung. Bei langsamem Einwirken von verdünnter Salpetersäure auf Opian (Narcotin), neben Teropiammon, Cotarnin, Opiansäure und Hemipinsäure; ist jedoch nicht jedesmal mit Sicherheit zu erhalten. ANDERSON.

Darstellung. A. *Aus Opium.* 1. Man erschöpft feingeschnittenes Smyrnaer Opium mit kaltem Wasser, verdunstet das Filtrat auf 8° B. und fällt mit verdünntem Ammoniak Morphium und Opian. Das Filtrat zum Syrup verdunstet, dann mehrere Wochen an einen kühlen Ort gestellt, setzt braune Krystalle ab, die man auspresst und bei Mittelwärme trocknet. Die braune krystallische Masse enthält Opianyl, mekonsaure Salze und andere Substanzen. Man erschöpft sie mit kochendem Weingeist von 36°, engt die Auszüge durch Abdestilliren des Weingeists bis auf $^1/_3$ ein, wo sich beim Erkalten Krystalle abscheiden, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle, dann aus heifsem Aether reinigt. Die Mutterlauge, aus der sich die Krystalle abgeschieden, gibt beim Eindampfen noch mehr Opianyl. COUERBE.

2. Man fällt in Wasser gelöstes, wässriges Opiumextract kochend mit Ammoniak und lässt erkalten, wo sich Morphium mit wenig Opianyl und Opiankrystallen abscheidet. Man dampft das Filtrat ein, fällt mit Barytwasser die Mekonsäure, aus dem Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak den überschüssigen Baryt, verdampft die klare Lösung zum Syrup, trennt nach einigen Tagen die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Narceinkrystallen, engt sie etwas ein und behandelt mit absolutem Aether, der Opianyl, etwas Opian und Oel aufnimmt. Man verdunstet den Aether, zieht aus dem Rückstande durch

Wasser das Opianyl aus, entfärbt die heifse, wässrige Lösung mit Thierkohle, befördert das Filtrat zum Krystallisiren und reinigt das angeschossene Opianyl durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 252). — Auch das durch Ammoniak mit niedergefallene Opianyl lässt sich mit absolutem Aether ausziehen und wie das Uebrige reinigen.

3. Man fällt wässrigen Opiumauszug mit Chlorcalcium, filtrirt den niedergefallenen mekonsauren Kalk ab, dampft das Filtrat zur Krystallisation ein, trennt von dem abgesetzten salzsauren Morphium, verdünnt die dunkle Mutterlauge mit Wasser, filtrirt von den sich abscheidenden Flocken ab und fällt mit Ammoniak Opian, Thebain und viel Harz. Man versetzt das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd, entfernt aus der abfiltrirten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure das überschüssige Bleioxyd, neutralisirt mit Ammoniak und dampft bei Mittelwärme zur Krystallisation ein, wo sich Narcein, dann bei weiterem Einengen Salmiak ausscheidet. Die Mutterlauge wird wiederholt mit $^1/_5$ Maafs Aether bei 26° digerirt und der Aether von den Auszügen abdestillirt, wo brauner Syrup bleibt. Diesem entzieht man mit verdünnter Salzsäure Papaverin, wobei das ungelöst bleibende Opianyl zum dunkelgrauen, krystallischen Pulver wird, welches man zur Abscheidung von Harz und zur vollständigen Reinigung wiederholt aus kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt. ANDERSON.

B. *Aus Opian.* Man erwärmt Opian mit $2^8/_{10}$ Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 8 Th. Wasser im Wasserbade auf 49°, wo das Opian zur gelblichen Masse schmilzt, sich bei stetem Umrühren langsam ohne Gasentwicklung löst, dann allmählich krystallisches Teropiammon ausscheidet. Man filtrirt durch Asbest, übersättigt das Filtrat mit Kalilauge, filtrirt vom niederfallenden Cotarnin ab, engt stark ein, entfernt angeschossenen Salpeter, dann aus der Mutterlauge durch Fällen mit Weingeist kohlensaures Kali, destillirt den Weingeist ab und fügt zum erkalteten Rückstande Salzsäure, wodurch Opiansäure, Hemipinsäure und Opianyl gefällt werden. Diese löst man in viel kochendem Wasser, wo beim Erkalten Opianyl krystallisirt (gemengt mit etwas Opiansäure, wenn man nicht genug Wasser zur Lösung anwandte), durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist zu reinigen. ANDERSON.

Eigenschaften. Feine, farblose, sechsseitige Säulen, mit 2 Flächen zugespitzt. COUERBE. Glänzende, weisse Nadeln. ANDERSON. Schmilzt bei 90°, erstarrt erst wieder bei 75° fettartig. Verliert längere Zeit geschmolzen nicht an Gewicht. Destillirt bei 155° unverändert, COUERBE, noch nicht bei 270°. REGNAULT. (*Ann. Chim. Phys.* 68, 158). Schmilzt unter Wasser bei 77° für sich bei 110° und erstarrt bei 104°,5; verflüchtigt sich bei vorsichtigem stärkeren Erhitzen und sublimirt in schönen Krystallen. ANDERSON. Geruchlos. Schmeckt anfangs nicht, hinenach scharf. COUERBE. Schmeckt bitter. ANDERSON.

			Couerbe. Mittel.	Regnault. Mittel.	Anderson. Mittel. a.	b.
0 C	120	61,85	61,01	61,39	61,45	61,64
10 H	10	5,15	5,13	5,34	5,12	5,26
8 O	64	33,00	33,86	33,27	33,43	33,10
$C^{20}H^{10}O^8$	194	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Couerbe, Regnault und Anderson (a) untersuchten aus Opium, Anderson (b) aus Opian erhaltenes Opianyl. — Nach Couerbe früher $C^9H^9O^4$, dann $C^{10}H^5O^4$, endlich $C^{20}H^{10}O^8$, was Regnault und Anderson bestätigten.

Zersetzungen. 1. Löst sich in *verdünnter Schwefelsäure* ohne Färbung, wird beim Abdampfen damit dunkelgrün, durch Weingeist rosenroth, nach dem Verdunsten des Weingeists wieder grün. Wasser fällt aus der grünen Lösung braune Flocken, die sich in Schwefelsäure mit grüner, in Weingeist und Aether mit rother Farbe lösen und deren weingeistige Lösung durch Bleioxyd-, Zinnoxyd- und Thonerdesalze gefällt wird. Couerbe. — Gibt mit *Vitriolöl* farblose Lösung, die beim Erwärmen Purpurfarbe annimmt, auf Zusatz von Wasser sich braun färbt, und einen dunkelbraunen Niederschlag absetzt, der sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Anderson. — 2. Bildet mit *Chlor* Chloropianyl. Anderson. Chlor wirkt auf Opianyl bei gewöhnlicher Temperatur wenig, aber wird von schmelzendem Opianyl reichlich verschluckt, bildet rothe, dann dunkelbraune Masse, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der des Opianyls und die beim Erkalten krystallisch erstarrt. Sie enthält Mechloïnsäure, Meconinharz und 25.54 Proc. Chlor. Couerbe. — 3. Wird nicht durch *Iod* verändert, aber bildet mit *Chlorjod* behandelt Iodopianyl, mit *Bromwasser* Bromopianyl. Anderson. — 4. Wird durch concentrirte (oder verdünnte) *Salpetersäure* in Meconinuntersalpetersäure, Couerbe, unter Entwicklung rother Dämpfe in Nitropianyl verwandelt. Anderson. — 5. Entwickelt mit *Bleisuperoxyd* und verdünnter *Schwefelsäure* Kohlensäure und bildet amorphe Substanz, die gelöst bleibt Anderson.

Verbindungen. Mit Wasser. — A. *Gewässertes Opianyl.* Opianylhydrat. $C^{20}H^{10}O^8+Aq$. — Wurde einmal bei Zersetzung des Opianyls durch Salpetersäure zufällig erhalten. Dem wasserfreien Opianyl ähnlich, doch leichter, bei 96°,1, schmelzbar. Anderson.

Bei 100°			Anderson.
20 C	120	59,11	58.84
11 H	11	5,41	5.29
9 O	72	35,48	35,87
$C^{20}H^{10}O^8+Aq.$	203	100,00	100,00

B. *Wässriges Opianyl.* — Opianyl löst sich in 265,7 Th. kaltem Wasser, Couerbe, in 700 Th. von 15,5°. Anderson. Es löst sich in 18,56 Th., Couerbe, in 22 Thl., Anderson, kochendem Wasser.

Löst sich unverändert in *Salzsäure*, nicht in *Ammoniak*, aber in *Kali-* und *Natronlauge* und wird aus der Lösung durch kohlensaures Ammoniak oder durch Säuren gefällt. Couerbe. Es scheint sich in Alkalien nicht leichter als in Wasser zu lösen, geht mit Metalloxyden keine Verbindungen ein, und wird nicht durch *Bleiessig*

gefällt. ANDERSON. — Wird nicht von *Bleizuckerlösung*, aber von basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt und bildet damit krystallisirte Verbindung von sehr wechselnder Zusammensetzung, die 8 bis 39 Proc. Bleioxyd hält. COUERBE.

Löst sich in *Weingeist*, *Aether*, *Essigsäure*, COUERBE, ANDERSON, und flüchtigen Oelen. COUERBE.

Fernere Verbindungen: Mit Stearinsäure vergl. unten.

Anhang zu Opianyl.

Mechloinsäure.

COUERBE. *Ann. Chim. Phys.* 50, 343; ferner 59, 148.

Mechlorsäure. Acide mechloïque.

Bildung und Darstellung. Man leitet Chlor in schmelzendes Opianyl, wo sich die Masse roth, dann dunkelbraun färbt und beim Erkalten krystallisch erstarrt. Die in Wasser kaum, in Aether wenig lösliche Masse wird mit kochendem Weingeist von 0,833 spec. Gew. behandelt, wo bei freiwilligem Verdunsten krystallische Körner erhalten werden. Die gelbe saure Mutterlauge enthält das meiste aufgenommene Chlor. Die Krystallkörner sind farblos, schmelzen bei 125°, verflüchtigen sich bei 190° bis 192° mit Geruch nach Jasmin und unter theilweiser Zersetzung in gelben, beim Erkalten erstarrenden Oeltropfen und halten 5,43 Proc. Chlor. Man löst sie in Kalilauge und sättigt die kochende Lösung mit Salpetersäure, wo die Mechloinsäure beim Erkalten in Säulen krystallisirt. — Auch kann man die chlorhaltigen krystallischen Körner in schwachem Weingeist lösen und die Lösung mit Silberoxyd behandeln, wo die Säure beim Verdunsten des Filtrats in perlglänzenden Schuppen anschiefst, die sich beim Umkrystallisiren in vierseitige Säulen verwandeln.

Lange, vierseitige Nadeln, die bei 160° schmelzen. Reagirt sauer.

Berechnung nach COUERBE.			COUERBE.
14 C	84	49,12	48,63
7 H	7	4,09	4,06
10 O	80	46,79	47,31
$C^{14}H^{7}O^{10}$	171	100,00	100,00

Verflüchtigt sich bei 165° unter Rücklassung von wenig Kohle. — Wird nicht durch *Vitriolöl* und *Salzsäure*, aber durch *Salpetersäure* zersetzt, wie es scheint, ohne Bildung von Oxalsäure.

Löst sich wenig in kaltem, mehr in kochendem *Wasser*. Fällt *Bleisalze*, nicht *Kalk-*, *Eisen-*, *Kupfer-*, *Quecksilber-* und *Silbersalze*.

Löst sich in kochendem *Weingeist* und *Aether*.

Meconinharz.

COUERBE. *Ann. Chim. Phys.* 50, 352; ferner 59, 150.

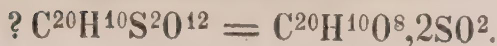
Versetzt man die saure, chlorhaltige Mutterlauge, aus der sich bei Darstellung der Mechloinsäure (VII, 382) diese absetzte, mit Wasser, so fällt braunes chlorhaltiges Harz nieder, dem durch Kochen mit wässrigem kohlensauren Natron der Chlorgehalt entzogen wird.

			COUERBE. Mittel.
10 C	60	46,51	46,65
5 H	5	3,87	3,79
8 O	64	49,62	49,56
$C^{10}H^{5}O^{8}$	129	100,00	100,00

Ist nach ANDERSON (*Ann. Pharm.* 98, 68) vielleicht Bichloropianyl.

Löst sich nicht in *Wasser*, aber in *Aether*.

Opianschweflige Säure.



$? C^{20}H^{10}S^{2}O^{12} = C^{20}H^{10}O^{8},2SO^{2}$.

WÖHLER. *Ann. Pharm.* 50, 10.

Bildung und Darstellung. Heiſse wässrige Opiansäure absorbirt reichlich Schwefligsäuregas; beim Erkalten krytallisirt keine Opiansäure heraus, wenn man nicht zu viel davon anwandte und genügend erwärmte. Die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, lässt opianschweflige Säure, meist etwas feucht von anhängender Schwefelsäure. Letztere findet sich nicht in der frisch bereiteten Flüssigkeit und ist nur zufälliges Product. WÖHLER. Vielleicht entsteht die Schwefelsäure, indem die schweflige Säure die Opiansäure zu Opianyl reducirt, welches sich dann noch mit schwefliger Säure verbindet. $C^{20}H^{10}O^{10} + 4SO^{2} + 2HO = C^{20}H^{10}O^{8},2SO^{2} + 2SO^{3},HO$. GERHARDT (*Traité* 4, 86).

Eigenschaften. Geruchlose, fein-krystallische Masse. Schmeckt eigenthümlich bitterlich, hinterher süſslich.

Opianschweflige Säure ist nach WÖHLER $C^{20}H^{7}O^{8},2SO^{2}$, nach GERHARDT entweder $C^{20}H^{8}O^{8},2SO^{2}$ oder $C^{20}H^{10}O^{8},2SO^{2}$, in letzterem Falle der Säure (und ähnlichen) vergleichbar, als deren Ammoniak- (Kali- und Natron-) Salz die Verbindung von Bittermandelöl mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak (VI, 19) anzusehen wäre. Letztere (wohl an sich wahrscheinlichste) Formel erklärt nicht das Zerfallen der opianschwefligen Säure in Opiansäure und schweflige Säure, und ist mit WÖHLER's Wasserbestimmung im Bleisalze nur unter der Annahme vereinbar, dass bei der von WÖHLER beim Trocknen angewandten Temperatur bereits Zersetzung eintrat. KR.

Zersetzungen. Wird mit *Wasser* übergossen milchweiſs, löst sich zum Theil unzersetzt, während ein anderer Theil in sich abscheidende Opiansäure und schweflige Säure zerfällt. Reducirt *selenige Säure* erst nach Zusatz von Salzsäure. — Bildet mit *Dreifach-Chlorgold* metallisches Gold und Opiansäure.

Verbindungen. Die kohlensauren Salze von Baryt und Bleioxyd lösen sich in der Lösung von Opiansäure in schwefliger Säure und bilden krystallisirende Salze, die nicht durch Salpetersäure und nur unvollkommen durch Chlor zerstört werden.

Opianschwefligsaurer Baryt. — Farblose, glänzende, rhomboëdrische Tafeln, die bei 140° milchweiſs werden, Krystallwasser verlieren und sich dann zersetzen. Löst sich wenig in Wasser. Ist nach WÖHLER $C^{20}H^{6}BaO^{8},2SO^{2} + 3Aq.$, nach VII, 383 (oben), $C^{20}H^{9}BaO^{8},2SO^{2} + 3Aq$.

Opianschwefligsaures Bleioxyd. — Farblose, stark glänzende, vierseitige Säulen mit zwei sehr breiten Seitenflächen und mit zwei Flächen zugespitzt, so dass sechsseitige Tafeln entstehen. Luftbeständig.

Wird bei 100° milchweiſs, dann am Lichte gelb, verliert bei 130° 6,5 Proc. Wasser, bei 170° den Rest, im Ganzen 13,68 Proc. ($C^{20}PbH^{7}O^{8},2SO^{2} + 6Aq. = 13,07$ Proc. Aq.) unter gelber Färbung und Geruch nach schwefliger Säure.

	Berechnung nach Gerhardt.			Wöhler.
a.		b.		
20 C	29,05	20 C	30,23	29,23
13 H	3,15	13 H	3,27	3,00
17 O	32,93	15 O	30,23	33,00
2 S	7,75	2 S	8,06	8,10
PbO	27,12	PbO	28,21	26,67
$C^{20}PbH^{7}O^{8},2SO^{2}+6Aq.$	100,00	$C^{20}PbH^{9}O^{8},2SO^{2}+4Aq.$	100,00	100,00

Nach Wöhler $C^{20}H^{6}PbO^{8},2SO^{2}+6Aq$. Vergl. VII, 383. 4 At. Aq. der Formel b = 9,07 Proc.

Opiansäure.



$C^{20}H^{10}O^{10}=C^{20}H^{10}O^{6},O^{4}$.

Liebig u. Wöhler (1842). *Ann. Pharm.* 44, 126.
Wöhler. *Ann. Pharm.* 50, 1.
J. Blyth. *Ann. Pharm.* 50, 36.
Laurent. *Compt. rend.* 20, 1118; *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 372; *J. pr. Chem.* 40, 408; *Ann. Pharm.* 62, 105. — *Compt. rend.* 21, 1118; ferner 24, 219; *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 370; *Pharm. Centr.* 1847, 381.
Anderson. *R. Soc. Edinb. Transact.* 20, 347; *Ann. Pharm.* 86, 179; *J. pr. Chem.* 57, 358. — *R. Soc. Edinb. Transact.* 21, 204; Ausz. *Ann. Pharm.* 98, 44; *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 105; *Chem. Centr.* 1856, 450.

Bildung. 1. Bei der Oxydation des Opians durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, Liebig u. Wöhler, durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure. Marchand. — 2. Beim Kochen des salzsauren Opians mit überschüssigem Chlorplatin und Wasser. Blyth. — 3. Bei Einwirkung von verdünnter kochender Salpetersäure auf Opian. Anderson. — 4. Beim Kochen von Teropiammon mit Kalilauge. Anderson.

Darstellung. Man löst Opian in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, fügt feingeriebenes reines Mangansuperoxyd hinzu und erhitzt zum Kochen, wo sich die Flüssigkeit unter schwacher Kohlensäureentwicklung gelb färbt. Man kocht unter öfterem Hinzufügen von Braunstein und Schwefelsäure, so dass beide stets überschüssig sind, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, filtrirt kochend, wo das strohgelbe Filtrat beim Erkalten gelbe Krystalle von Opiansäure absetzt. Diese werden zerrieben auf ein Filter gebracht, zusammengedrückt, einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen, stark ausgepresst, zur völligen Entfärbung mit wässrigem unterchlorigsauren Natron zum Sieden erhitzt und allmählich mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wo beim Erkalten sich farblose Krystalle von Opiansäure ausscheiden, die man mit Wasser wäscht, stark presst und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigt. Die Mutterlauge gibt beim Abdampfen noch ein wenig Säure. Wöhler. — 2. Man kocht in verdünnter Salzsäure gelöstes Opian mit überschüssigem Zweifach-Chlorplatin und Wasser eine halbe Stunde lang, wo sich die Flüssigkeit zuerst orange, dann dunkelroth färbt und das dunkel gewordene Platindoppelsalz schmilzt. Man filtrirt heifs und reinigt die aus dem Filtrat beim Erkalten krystallisirende unreine Opiansäure durch Umkrystallisiren. Blyth. Die Mutterlauge gibt beim Abdampfen noch Opiansäure. — Die bei Darstellung von Opianyl nach VII, 380 B, erhaltene Mutterlauge liefert beim Eindampfen etwas Opiansäure. Anderson.

Eigenschaften. Farblose, feine, schmale Säulen, die sich zu concentrisch strahligen Massen vereinigen. Bei höchst geringem Gehalt an Xanthopensäure urangelb. Schmeckt schwach bitter. Reagirt schwach sauer. Schmilzt bei 140° ohne Wasser zu verlieren. Nicht flüchtig, zieht sich aber an heifsen Gefäfswänden hinauf, so dass sie überzudestilliren scheint. WÖHLER. Geschmolzene Opiansäure bleibt nach dem Erkalten mehrere Stunden weich, durchsichtig und terpenthinartig, wird dann von der Oberfläche aus milchweifs und erhärtet langsam binnen einigen Tagen, ohne selbst dann unter dem Mikroscop krystallische Structur zu zeigen. Diese amorphe Opiansäure wird, im durchsichtigen Zustande mit Wasser oder Weingeist übergossen, milchweifs, damit gekocht zur weifsen, erdigen Masse, von der sich wenig löst und beim Erkalten in weifsen, anscheinend amorphen Flocken ausscheidet. Letztere erscheinen unter dem Mikroscop als Gemisch von langen Fäden und kleinen vierseitigen Krystallen. Geschmolzene Opianläure wird von heifsem wässrigen Ammoniak nicht, von Kalilauge erst nach sängerem Kochen gelöst. WÖHLER.

			WÖHLER.		BLYTH.
			a.	b.	
20 C	120	57,14	57,04	57,23	57,02
10 H	10	4,76	4,89	4,64	4,86
10 O	80	38,10	38,07	38,13	38,12
$C^{20}H^{10}O^{10}$	210	100,00	100,00	100,00	100,00

	LAURENT.	ANDERSON.	
		c.	d.
C	57,10	57,05	56,96
H	4,88	5,00	4,98
O	38,02	37,95	38,06
	100,00	100,00	100,00

WÖHLER untersuchte a. bei 120° getrocknete, b. geschmolzene Opiansäure, ANDERSON d. solche, die durch Zersetzung von Teropiammon erhalten war.

Früher nach WÖHLER $C^{20}H^9O^{10}$; aus seinen Analysen berechnete GERHARDT (*Compt. chim.* 1, 61) obige Formel, die BERZELIUS (*Jahresb.* 24, 419) annahm, LAURENT's und ANDERSON's Analysen bestätigten.

Zersetzungen. 1. Opiansäure an der Luft erhitzt, raucht, verdampft mit gewürzhaftem Vanillegeruch und brennt mit heller, rufsender Flamme. — 2. Wird in siedender wässriger Lösung durch *Hydrothion* anscheinend nicht verändert, aber beim Sinken der Temperatur auf 70° in Sulfopiansäure verwandelt, ohne dass anderes Product entsteht. WÖHLER. — 3. Bildet mit *schwefliger* Säure Opianschwefligesäure. — 4. Wird durch Einwirkung von *Vitriolöl* zu einem Farbstoff, der mit Eisen- oder Alaunbeize alle Krappfarben hervorbringt, vielleicht Alizarin. ANDERSON. — 5. Bildet im trockenen *Chlorgase* geschmolzen röthlich-gelbes Harz. WÖHLER. — 6. Verwandelt sich beim Kochen mit *Bleihyperoxyd* und verdünnter Schwefelsäure in Hemipinsäure. $C^{20}H^{10}O^{10}+2O=C^{20}H^{10}O^{12}$. WÖHLER. — 7. Geht beim Kochen mit wässrigem *Chlorplatin* zum Theil in Hemipinsäure über. BLYTH.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem *Wasser*, viel mehr in heifsem, so dass die Lösung beim Erkalten ganz erstarrt. WÖHLER. Bildet mit den salzfähigen Basen die *opiansauren Salze*, die sämmtlich in Wasser löslich sind. — Die heifse wässrige Opiansäure zersetzt die kohlensauren Salze von Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd unter Aufbrausen. WÖHLER.

Opiansaures Ammoniak. — Opiansäure verschluckt Ammoniakgas unter Erhitzung und zerfliefst augenblicklich in wässrigem Ammoniak. Die gesättigte Lösung von Opiansäure in Ammoniak mit Weingeist gemischt und freiwillig verdunstet gibt grofse Tafeln. Verdunstet man die Lösung selbst in sehr gelinder Wärme, so erhält man eine durchsichtige, amorphe Masse, die mit Wasser übergossen milchweifs wird, sich nur theilweise löst und Opiammon als weifses Pulver lässt. Wöhler.

Opiansaurer Baryt. — Strahlig vereinigte Säulen, die in der Wärme verwittern, dabei 6 Proc. Wasser (2 At. 6,09 Proc. Aq.) verlieren und sich sehr leicht in Wasser lösen. Wöhler.

Opiansaures Bleioxyd. — Wird entweder in sehr glänzenden durchsichtigen Krystallen, wie es scheint von der Form des Sphens, oder in wasserfreien, feinen, bündelförmig vereinigten Säulen erhalten. Erstere Krystalle halten 5,4 Proc. Wasser (2 At. = 5,44 Proc. Aq.), das sie zum Theil bei 130°, völlig bei 150° unter Schmelzen verlieren. Beginnt bei 180° sich zu zersetzen. — Löst sich ziemlich schwer in Wasser, leichter in Weingeist. Wöhler.

Krystalle.			Wöhler. Bei 100°
20 C	120	36,27	36,23
11 H	11	3,32	3,34
11 O	88	26,61	26,81
PbO	111,8	33,80	33,62
$C^{20}H^{9}PbO^{10}+2HO$	330,8	100,00	100,00

Opiansaures Silberoxyd. — Durchscheinende, kurze Säulen, weifs mit einem Stich ins Gelbe, der jedoch erst durch das Licht hervorgebracht zu sein scheint, dann lichtbeständig. Verliert sein Krystallwasser gegen 100°, wird undurchsichtig und schmilzt bei 200° zur schön dunkelgrünen, metallglänzenden Flüssigkeit, die später rothe Metallfarbe annimmt und zuletzt blankes Silber lässt. Wöhler.

	Bei 180° getrocknet.		Wöhler.
20 C	120	37,86	37,85
9 H	9	2,84	3,10
9 O	72	22,71	22,36
AgO	116	36,59	36,69
$C^{20}H^{9}AgO^{10}$	317	100,00	100,00

Opiansäure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Hemipinsäure.



$C^{20}H^{10}O^{12} = C^{20}H^{10}O^{6},O^{6}$.

Wöhler. (1844) *Ann. Pharm.* 50, 17.
J. Blyth. *Ann. Pharm.* 50, 36 u. 43.
Anderson. *Ann. Pharm.* 86, 194.

Bildung. 1. Bei der Oxydation des Opians mit Salpetersäure, Anderson; mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure oder mit Manganhyperoxyd und Salzsäure. Wöhler. — 2. Beim Kochen des chlorplatin-salzsauren Opians mit wässrigem Chlorplatin. Blyth. — 3. Bei der Oxydation der Opiansäure mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, Wöhler, mit Zweifach-Chlorplatin. Blyth.

Darstellung. 1. Man erhitzt Opiansäure mit Bleihyperoxyd und Wasser zum Kochen, fügt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis Entwicklung von Kohlensäure beginnt, lässt etwas abkühlen, tröpfelt noch so viel Schwefelsäure hinzu, dass alles gelöste Bleioxyd gefällt wird, filtrirt und verdunstet zum Krystallisiren. WÖHLER. Oft schiesst zuerst noch unveränderte Opiansäure an, dann liefert die hiervon abgegossene Flüssigkeit Krystalle von Hemipinsäure, welche man durch Umkrystallisiren aus der kochend gesättigten Lösung leicht rein erhält. WÖHLER. — 2. Man dampft die bei Bereitung von Opiansäure nach VII, 384, 2 erhaltene Mutterlauge, aus welcher sich alle Opiansäure ausgeschieden hat, langsam ein. Die Flüssigkeit wird dunkelgelb, entwickelt viel Salzsäuregas und scheidet bei freiwilligem Verdunsten grosse, flache Rhomboëder von Hemipinsäure aus, welche sich bei schnellem Umkrystallisiren aus Wasser in rhombische Säulen verwandeln. BLYTH. — 3. Man fällt die nach VII, 380, B erhaltene Lösung, aus welcher sich die Opiansäure (VII, 384) abgeschieden hat, mit essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag aus und zersetzt ihn mit Hydrothiongas. ANDERSON.

Eigenschaften. Farblose, schiefe rhombische Säulen, WÖHLER, oder grosse, flache Rhomboëder. BLYTH. Schmeckt schwach sauer, etwas zusammenziehend, reagirt stark sauer. WÖHLER. BLYTH. Verwittert in der Luft. BLYTH. Verliert noch unter 100° 13,73 Proc. Wasser (4 Atom = 13,74 Proc. Aq.), schmilzt bei 180° und erstarrt beim Erkalten sehr krystallisch. Lässt sich zwischen zwei Schalen, wie Benzoesäure in glänzenden Blättern sublimiren. WÖHLER.

	Verwittert.		WÖHLER.	BLYTH.	ANDERSON.
20 C	120	53,14	52,94	52,93	53,17
10 H	10	4,42	4,65	4,85	4,64
12 O	96	42,44	42,41	42,49	42,19
$C^{20}H^{10}O^{12}$	226	100,00	100,00	100,00	100,00

Früher nach WÖHLER $C^{10}H^5O^6$, von LAURENT (Compt. rend. 20, 1118) zuerst als zweibasisch erkannt.

Zersetzungen. *Verbrennt* mit leuchtender Flamme. WÖHLER. — Scheint beim Erwärmen mit *Bleihyperoxyd* und verdünnter Schwefelsäure ganz in Kohlensäure und Wasser zu zerfallen. WÖHLER.

Verbindungen. Löst sich schwer in kaltem *Wasser*, WÖHLER, leichter als Opiansäure. BLYTH.

Die Hemipinsäure ist *zweibasisch.* LAURENT. Sie bildet *halbsaure (neutrale) Salze*, $C^{20}H^8M^2O^{12}$, und *einfachsaure (saure)*, $C^{20}H^9MO^{12}$. ANDERSON. Bildet mit Bleioxyd, Silberoxyd und Eisenoxyd unlösliche Salze. Letzteres ist schön pomeranzengelb. BLYTH.

Hemipinsaures Ammoniak. — Luftbeständige Krystalle. WÖHLER.

Hemipinsaures Kali. — a. *Halb.* — Leicht löslich, nur schwierig krystallisirbar. ANDERSON. — b. *Einfach.* — Man sättigt wässrige Hemipinsäure zur Hälfte mit Kali und verdunstet. Dicke, sechsseitige Tafeln. Reagirt stark sauer. Hält 14,43 Proc. (5 At. = 14,55 Proc. Aq.) Krystallwasser, die es bei 100° verliert. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. ANDERSON.

	Getrocknet.		Anderson.
20 C	120	45,42	45,04
9 H	9	3,40	3,46
11 O	88	33,32	33,62
KO	47,2	17,86	17,88
$C^{20}H^{9}KO^{12}$	264,2	100,00	100,00

Hemipinsaures Bleioxyd. — Weifser Niederschlag. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in wässrigem essigsauren Bleioxyd und scheidet sich später in durchsichtigen Krystallwarzen aus. Wöhler.

Hemipinsaures Silberoxyd. — *Halb.* — Weifser in Wasser unlöslicher Niederschlag.

			Wöhler.	Blyth.
20 C	120	27,28	27,19	27,98
8 H	8	1,81	1,83	2,00
10 O	80	18,18	18,10	17,27
2 AgO	232	52,73	52,88	52,75
$C^{20}H^{8}Ag^{2}O^{12}$	440	100,00	100,00	100,00

Hält 53,05 Proc. AgO. Anderson.

Hemipinsäure löst sich leichter in *Weingeist*, als in *Wasser*. Wöhler. Löst sich leicht in *Aether*. Blyth.

Sulfopiansäure.



$C^{20}H^{10}S^{2}O^{8} = C^{20}H^{10}O^{6},S^{2}O^{2}$.

Wöhler. *Ann. Pharm.* 50, 12.

Acide sulfopianique.

Vergl. VII, 385. Leitet man gewaschenes Hydrothiongas in wässrige, auf 70° erhitzte Opiansäure, so trübt sich die Lösung und scheidet Sulfopiansäure ab, deren Bildung erst nach tagelangem Einleiten von Hydrothion aufhört.

Gelbliches Pulver, das beim Erhitzen unter der Mutterlauge zum blassgelben, klaren, beim Erkalten erstarrenden Oel schmilzt. Aus weingeistiger Lösung werden feine, blassgelbe, durchsichtige Säulen erhalten, die noch unter 100° erweichen, bei 100° völlig schmelzen und dann auch bei freiwilligem Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung nicht wieder krystallisirt erhalten werden können.

		Amorph.	Wöhler.
20 C	120	53,10	53,15
10 H	10	4,42	4,19
2 S	32	14,16	14,32
8 O	64	28,32	28,34
$C^{20}H^{10}S^{2}O^{8}$	226	100,00	100,00

Ist also Opiansäure in der 2 At. O durch 2 At. S oder 2 At. HO durch 2 At. HS vertreten sind. Wöhler gab früher die Formel $C^{20}H^{9}S^{2}O^{8}$, welche später von Gerhardt (*Compt. chim.* 1, 61) und Laurent (*Compt. rend.* 20, 1118. — 21, 1418) geändert wurde.

Zersetzungen. Zersetzt sich über den Schmelzpunkt *erhitzt*, stöfst starken schwefelgelben Rauch aus, der sich zu feinen, gelben Krystallnadeln verdichtet, die nicht in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind. — *Verbrennt* mit Flamme und Geruch nach

schwefliger Säure. — Zersetzt sich in *alkalischer* Lösung nach einiger Zeit unter Bildung von Schwefelmetall.

Verbindungen. Löst sich in *Alkalien* mit gelber Farbe, die frisch bereitete Lösung ist ohne Entwicklung von Hydrothion durch Säuren fällbar.

Sulfopiansaures Bleioxyd. — Ammoniakalische Sulfopiansäure fällt aus essigsaurem Bleioxyd reichlichen braungelben Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit braunschwarz färbt, beim Kochen sogleich zu schwarzem Schwefelblei wird.

Sulfopiansaures Silberoxyd. — In Ammoniak gelöste Sulfopiansäure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen braungelben Niederschlag, der sich nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit in schwarzbraunes Schwefelsilber verwandelt. Filtrirt man schnell ab und trocknet im Vacuum, so ist der Niederschlag schon auf Papier schmelzbar, ohne Gewichtsveränderung. Lässt beim Verbrennen schwarzes Schwefelsilber. Hält von 28 bis zu 37 Proc. wechselnde Mengen Silber ($C^{20}H^9AgS^2O^8$=32,43 Proc. Ag.) Man erhält dieselben Niederschläge mit Blei- und Silbersalzen, wenn man die Sulfopiansäure in kochendem Einfach-Hydrothionammoniak löst, den Ueberschuss der Basis verflüchtigt und dann die Metallsalze zufügt. Also ist die Sulfopiansäure kein Sulfid, da sie sich nicht mit Schwefelbasen, sondern mit Oxyden verbindet.

Sulfopiansäure löst sich leicht mit gelber Farbe in *Weingeist.*

Gepaarte Verbindungen der Opianreihe.

Opianvinester.



$$C^{24}H^{14}O^{10} = C^4H^5O,C^{20}H^9O^9.$$

WÖHLER. *Ann. Pharm.* 50, 5.
ANDERSON. *Ann. Pharm.* 86, 193.

Opiannaphta. Opiansäureäther.

Bildung und Darstellung. Man sättigt warme weingeistige Opiansäure mit schwefliger Säure, wo aus der etwas eingeengten Flüssigkeit der Ester beim Erkalten krystallisirt. WÖHLER. — Wurde einmal zufällig erhalten durch Versetzen von weingeistigem opiansauren Kali mit Salzsäure. ANDERSON. Entsteht nicht beim Sättigen von weingeistiger Opiansäure mit Salzsäuregas. WÖHLER.

Eigenschaften. Feine, weifse, bündel- und kugelförmig vereinigte Säulen. WÖHLER. Farblose, bei 92°,2 (ohne Gewichtsverlust, WÖHLER) schmelzbare Nadeln. ANDERSON. Schmilzt unter Wasser bei 92°,2, ANDERSON, nahe bei 100°, WÖHLER, zum klaren untersinkenden Oel, das beim Erkalten sogleich unter starker Zusammenziehung, zu weifsen wawellitähnlichen, strahligen Massen erstarrt, aber über den Schmelzpunkt erhitzt, auch nach dem Erkalten eine Zeit lang weich und amorph bleibt und erst später erstarrt. Sublimirt zwischen zwei Schalen erhitzt unverändert. Geruchlos, schmeckt schwach bitterlich, wahrscheinlich in Folge von Zersetzung. WÖHLER.

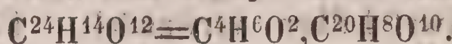
			Wöhler.	Anderson.
24 C	144	60,50	60,50	59,86
14 H	14	5,88	5,77	5,90
10 O	80	33,62	33,73	34,24
$C^4H^5O,C^{20}H^9O^9$	238	100,00	100,00	100,00

So nach Anderson, früher nach Wöhler $C^4H^5O,C^{20}H^8O^9$.

Zerfällt beim *Erhitzen* für sich erst bei sehr hoher Temperatur, aber beim Kochen mit *Wasser* und beim Destilliren mit *Kalilauge* in Opiansäure und Weingeist. Wöhler.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Weinhemipinsäure.



$C^{24}H^{14}O^{12}=C^4H^6O^2,C^{20}H^8O^{10}$.

Anderson. *Ann. Pharm.* 86, 195.

Aetherhemipinsäure. Saurer Hemipinsäure-Aether.

Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Hemipinsäure in wasserfreiem Weingeist.

Eigenschaften. Büschelförmig vereinigte Nadeln, die für sich bei 132°,2, unter Wasser schon beim Kochen desselben zur durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen. Reagirt stark sauer. Verliert bei 100° 9,93 Proc. Wasser. (Rechnung 3 At. Aq. = 9,60 Proc.)

		Bei 100°.	Anderson.
24 C	144	56,69	56,45
14 H	14	5,51	5,67
12 O	96	37,80	37,88
$C^4H^5O,HO,C^{20}H^8O^{10}$	254	100,00	100,00



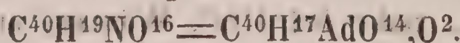
Gibt mit *Kali* gekocht Weingeist.

Löst sich wenig in kaltem, etwas reichlicher in kochendem *Wasser*.

Die weinhemipinsauren *Salze* sind schwer rein zu erhalten. Wässrige Weinhemipinsäure fällt nicht die *Bleioxyd-* und *Silberoxydsalze*, aber gibt mit *Eisenchlorid* voluminösen, braungelben Niederschlag.

Weinhemipinsaurer Baryt. — Durch Digestion der Säure mit kohlensaurem Baryt. Kleine Nadelbüschel, die sich sehr leicht zu zersetzen scheinen.

Opiammon.



$C^{40}H^{19}NO^{16}=C^{40}H^{17}AdO^{14},O^2$.

Wöhler. (*Ann. Pharm.* 50, 6).

Binopiammon. Anderson (*Ann. Pharm.* 86, 189).

Bildung. Bei der Zersetzung des opiansauren Ammoniaks in der Hitze. Vergl. IV, 124 u. VII, 386.

Darstellung. Man verdunstet eine Lösung von Opiansäure in wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme zur Trockne, erwärmt den durchsichtigen, amorphen Rückstand etwas über 100° unter

beständigem Umrühren so lange, als er nach Ammoniak riecht, und befreit die nun blassgelb und in Wasser unlöslich gewordene Masse durch Auskochen mit Wasser von etwa unzersetzt gebliebenem opiansauren Ammoniak.

Eigenschaften. Blafsgelbes, im völlig reinen Zustande wahrscheinlich farbloses, aus mikroskopischen durchscheinenden Krystallklumpen bestehendes Pulver. Schmilzt leicht beim Erhitzen, zieht sich an den Wandungen hinauf, ohne zu sublimiren.

			WÖHLER. Mittel.
40 C	240	59,85	59,86
19 H	19	4,74	4,88
N	14	3,48	3,75
16 O	128	31,93	31,51
$C^{40}H^{19}NO^{16}$	401	100,00	100,00

Früher nach WÖHLER $C^{40}H^{17}NO^{6}$. — Opiammon = 2 At. $C^{20}H^{10}O^{10}$ + 1 At. NH^3, minus 4 At. HO.

Zersetzungen. 1. An der Luft stärker *erhitzt*, riecht es wie schmelzende Opiansäure und entwickelt gelben Dampf. — 2. Löst sich bei langem Kochen mit *Wasser* zum kleinern Theil, ohne Zweifel in Folge von Zersetzung, löst sich völlig beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° zur klaren, blassgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten Opiansäurekrystalle absetzt, während opiansaures Ammoniak gelöst bleibt. — 3. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit pomeranzengelber Farbe, die Lösung wird durch Wasser milchig, klärt sich beim Erwärmen wieder und lässt beim Erkalten Opiansäure anschiefsen, während zugleich ein Ammoniaksalz gebildet ist. — Wird durch heifse verdünnte Säuren nicht verändert. — 4. Wässriges *reines* oder *kohlensaures Kali* löst Opiammon nach einigen Augenblicken unter Ammoniakentwicklung mit urangelber Farbe. Beim Kochen der Lösung verflüchtigt sich $^3/_4$ vom Ammoniak des Opiammons, und Salzsäure fällt nun gelbe Flocken von Xanthopénsäure, während aus dem Filtrat beim Erkalten mit Xanthopénsäure gemischte Opiansäure krystallisirt.

Opiammon löst sich nicht in kaltem *Wasser*, in kochendem *Weingeist* langsam, doch reichlich, unter Bildung von etwas Opiansäure, die neben Opiammon bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt. WÖHLER.

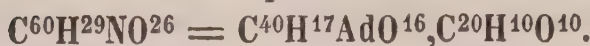
Anhang zu Opiammon.

Xanthopénsäure.

WÖHLER. *Ann. Pharm.* 50, 9.

Entsteht beim Kochen von Opiammon mit Kalilauge. Vergl. VII, 391 Mitte. Schön gelbe Flocken, nach dem Trocknen citronengelbes Pulver, unter dem Mikroskop krystallisch. Schmelzbar. Entwickelt mit *Natronkalk* erhitzt Ammoniak. — Löst sich in *Alkalien* mit schön gelber Farbe.

Teropiammon.


$$C^{60}H^{29}NO^{26} = C^{40}H^{17}AdO^{16},C^{20}H^{10}O^{10}.$$

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 86, 187.

Entsteht neben vielen anderen Producten beim Zerlegen von Opian mit verdünnter Salpetersäure nach VII, 380, B in veränderlicher, stets sehr kleiner Menge und wird durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt.

Kleine farblose Nadeln.

	Bei 100°.		ANDERSON. Mittel.
60 C	360	58,91	59,20
29 H	29	4,74	4,98
N	14	2,29	2,12
26 O	208	34,06	33,70
$C^{60}H^{29}NO^{26}$	611	100,00	100,00

Zersetzungen. Kaltes *Vitriolöl* löst Teropiammon mit gelber, beim Erhitzen mit schön karmesinrother Farbe. — Wird nicht durch *Salzsäure* oder *Ammoniak*, aber durch *Salpetersäure* zerlegt; durch Kochen mit *Kali* in Ammoniak und Opiansäure.

Löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem *Weingeist* und in *Aether*. ANDERSON.

Sauerstoffiodkern $C^{20}JH^{9}O^{6}$.

Iodopianyl.


$$C^{20}JH^{9}O^{8} = C^{20}JH^{9}O^{6},O^{2}.$$

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 98, 48.

Iodmeconin. Hydrure d'iodopianyle. GERHARDT (*Traité* 4, 1049).

Bildung und Darstellung. Man bringt Chloriod zu wässrigem Opianyl und lässt mehrere Tage in der Wärme stehen, wo sich lange Krystalle bilden, die durch freies Iod verunreinigt sind. Diese werden durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt.

Eigenschaften. Farblose Nadeln, die bei 112° zur farblosen Flüssigkeit schmelzen.

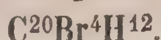
			ANDERSON.
20 C	120	37,48	37,16
9 H	9	2,81	2,96
J	127,1	39,70	39,48
8 O	64	20,01	20,40
$C^{20}JH^{9}O^{8}$	320,1	100,00	100,00

Zersetzungen. Schmilzt über 112° *erhitzt* zur braunen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen unter Verflüchtigung von Iod zersetzt. — Löst sich in *Vitriolöl*, beim Erhitzen mit dunkler Farbe. — Wird von *Salpetersäure* unter Abscheidung von Iod zersetzt.

Löst sich kaum in *Wasser*, mehr in *Weingeist* und *Aether*.

Bromkern $C^{20}Br^{4}H^{12}$.

Bromterpenthinöl.



$C^{20}Br^{4}H^{12}$.

DEVILLE. *Ann. Chim Phys.* 75, 63; *J. Pharm.* 26, 678.

Terpenthinölbromür. LÖWIG. *Bromure d'essence de térébenthine.* DEVILLE. *Essence de térébenthine quadribromé.*

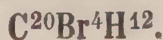
Bildung und Darstellung. Man mischt Terpenthinöl allmählich mit kleinen Mengen Brom, bis es eine dunkelrothe, rauchende, zähe und schwere Flüssigkeit geworden ist, entfärbt diese theilweis mit Thierkohle und entfernt freies Hydrobrom und Wasser durch Schütteln mit Kreide und Chlorcalcium.

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,975 bei 20°. Rotationsvermögen nach rechts.

			DEVILLE. Mittel.
20 C	120	26,55	27,43
4 Br	320	70,79	
12 H	12	2,66	3,00
$C^{20}Br^{4}H^{12}$	452	100,00	

Isomer mit Bromtereben.

Bromtereben.



$C^{20}Br^{4}H^{12}$.

DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* 75, 51; *J. pr. Chem.* 22, 92; *J. Pharm.* 26, 666.

Bromotérébène.

Tropft man Brom langsam in gut abgekühltes Tereben, bis zur tiefrothen Färbung der Flüssigkeit, so wird unter Entweichen von viel Hydrobrom Bromtereben gebildet, das durch Behandeln mit Thierkohle, jedoch nicht vollständig entfärbt werden kann.

Röthliche, zähe Flüssigkeit von 1,978 spec. Gew. bei 20°.

			DEVILLE. Mittel.
20 C	120	26,55	27,34
4 Br	320	70,79	
12 H	12	2,66	2,95
$C^{20}Br^{4}H^{12}$	452	100,00	

Isomer mit Bromterpenthinöl.

Entwickelt beim *Erhitzen* Hydrobrom, das bei Luftzutritt Brom ausscheidet, und lässt Kohle zurück.

Sauerstoffbromkern $C^{20}BrH^{9}O^{6}$.

Bromopianyl.



$C^{20}H^{9}BrO^{8}=C^{20}BrH^{9}O^{6},O^{2}$.

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 98, 48.

Brommeconin. Hydrure de bromopianyle. GERHARDT (*Traité* 4, 1049).

Bildung und Darstellung. Bei allmählichem Zusatz von Bromwasser zu wässrigem Opianyl scheiden sich Krystalle von Bromopianyl aus, die man durch Umkrystalliren aus kochendem Weingeist reinigt.

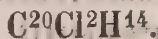
Eigenschaften. Farblose Nadeln, die bei 167° schmelzen, übrigens sich dem Chloropianyl ähnlich verhalten.

			ANDERSON.
20 C	120	43,95	43,81
9 H	9	3,29	3,40
Br	80	29,30	29,21
8 O	64	23,46	23,58
$C^{20}H^{9}BrO^{8}$	273	100,00	100,00

Löst sich wenig in *Wasser,* leichter in *Weingeist* und *Aether.*

Chlorkern $C^{20}Cl^{2}H^{14}$.

Bichlortereben.



$C^{20}Cl^{2}H^{14}$.

DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* 75, 49; *J. pr. Chem.* 22, 91; *J. Pharm.* 26, 665; *Pogg.* 51, 433.

Monochlortérébène.

Erhitzt man das beim Destilliren von Quadrichlortereben neben Salzsäure und salzsaurem Tereben auftretende Product mit soviel Kalilauge, als zur Sättigung der freiwerdenden Salzsäure erforderlich ist, so wird Bichlortereben gebildet, durch Rectificiren über Chlorcalcium zu entwässern. $3C^{20}Cl^{4}H^{12}=20C+2C^{20}Cl^{2}H^{14}+8HCl$. DEVILLE.

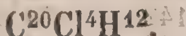
Farbloses Oel, von 1,137 spec. Gew. bei 20°, 1,5186 Brechungsvermögen, DEVILLE; 1,531, BEQUEREL u. CAHOURS (*Pogg.* 51, 427).

			DEVILLE. Mittel.
20 C	120	58,53	58,27
2 Cl	71	34,63	
14 H	14	6,84	6,83
$C^{20}Cl^{2}H^{14}$	205	100,00	

Zerfällt beim *Erhitzen* in salzsaures Tereben (VII, 259) und rückbleibende Kohle.

Chlorkern $C^{20}Cl^4H^{12}$.

Chlorterpenthinöl.



$C^{20}Cl^4H^{12}$.

DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* 75, 57; *J. Pharm.* 26, 672; *J. pr. Chem.* 22, 97; — *Pogg.* 51, 433.

Terpenthinölchlorür. LÖWIG. *Chlorocamphène.* DEVILLE. *Chlorocamphose.* LAURENT. *Essence de térébenthine quadrichloré.* GERHARDT.

Bildung und Darstellung. Leitet man über künstlichen Campher (VII, 250) sehr langsam Chlorgas, so entsteht unter Entwicklung von wenig Salzsäuregas durch Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit ($C^{20}H^{12}Cl^4$ HCl, DEVILLE), welche sich schon in der Chloratmosphäre, besonders aber an der Luft explosionsartig zersetzt und unter Entwicklung von Salzsäuregas und Chlor zu krystallischem Chlorterpenthinöl erstarrt. — Wird mit Quadrichlortereben gemengt beim Einleiten von Chlor in Terpenthinöl erhalten. Vergl. VII, 234.

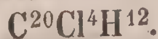
Eigenschaften. Krystallische Masse von 1,5 spec. Gew. bei 8° und 1,5448 Brechungsvermögen. Schmilzt ohne sich zu verflüchtigen zwischen 110 und 115°. Ohne Rotationsvermögen.

			DEVILLE. Mittel.
20 C	120	43,79	43,54
4 Cl	142	51,83	
12 H	12	4,38	4,80
$C^{20}Cl^4H^{12}$	274	100,00	

Isomer mit Quadrichlortereben.

Zersetzung. Entwickelt bei langsamem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle viel Salzsäuregas, lässt Chlorterpenthinöl, künstlichen Campher, einen weniger chlorhaltigen Körper, wohl $C^{20}H^{14}Cl^2$, und viel salzsaures Tereben übergehen.

Quadrichlortereben.



$C^{20}Cl^4H^{12}$.

DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* 75, 48; *J. pr. Chem.* 22, 90; *J. Pharm.* 26, 664; — *Pogg.* 51, 433.

Chlorotérébène.

Bildung und Darstellung. Man leitet durch gut erkältetes, im zerstreutem Lichte aufgestelltes Tereben Chlorgas, so lange noch davon aufgenommen wird, wo sich reichlich Hydrochlor entwickelt, so dass die das Tereben enthaltende Flasche gesprengt werden kann, wenn sie nicht zuweilen geöffnet wird. — Wird mit Chlorterpenthinöl gemengt beim Einleiten von Chlor in Terpenthinöl erhalten. Vergl. VII, 234.

Farbloses zähes Oel von 1,36 spec. Gew. bei 15°; 1,5294 Brechungsvermögen und ohne Rotationsvermögen. Riecht eigenthümlich campherartig.

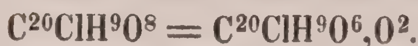
			Deville. Mittel.
20 C	120	43,79	43,67
4 Cl	142	51,83	
12 H	12	4,38	4,73
$C^{20}Cl^{4}H^{12}$	274	100,00	

Isomer mit Chlorterpenthinöl.

Schwärzt sich beim *Erhitzen*, entwickelt viel Salzsäuregas und liefert farbloses, aus wässriger Salzsäure, Bichlortereben, salzsaurem Tereben und unzersetztem Quadrichlortereben bestehendes Destillat, während Kohle bleibt. Bei schnellem Erhitzen ist das Destillat roth, blau, zuletzt schwarz und enthält viel salzsaures Tereben. $2C^{20}Cl^{4}H^{12} = 20C + C^{20}H^{16}, HCl + 7HCl$. Deville.

Sauerstoffchlorkern $C^{20}ClH^{9}O^{6}$.

Chloropianyl.



$$C^{20}ClH^{9}O^{8} = C^{20}ClH^{9}O^{6},O^{2}.$$

Anderson. *Ann. Pharm.* 98, 47.

Chlormeconin. Hydrure de Chloropianyle. Gerhardt (*Traité* 4, 1049).

Bildung und Darstellung. Beim Einleiten von Chlorgas in kalt gesättigtes wässriges Opianyl scheiden sich bald reichlich Krystalle von Chloropianyl aus, durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. — Entsteht auch beim Ueberleiten von trocknem Chlorgas über geschmolzenes Opianyl.

Eigenschaften. Farblose Nadeln, die bei 175° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren.

			Anderson.
20 C	120	52,51	52,45
9 H	9	3,93	4,24
Cl	35,5	15,53	15,17
8 O	64	28,03	28,14
$C^{20}ClH^{9}O^{8}$	228,5	100,00	100,00

Zersetzungen. Löst sich in kaltem *Vitriolöl*, färbt sich beim Erhitzen damit grünlichblau und scheidet dann auf Zusatz von Wasser braune, in Alkalien mit rother Farbe lösliche Flocken aus. — Löst sich in *Salpetersäure* mit rother Farbe und wird beim Erhitzen zersetzt.

Verbindungen. Löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem *Wasser*, in *Alkalien* nicht reichlicher als in Wasser und ohne Zersetzung.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffchlorkern $C^{20}Cl^{3}H^{11}O^{2}$.

Trichlorthymol.



$C^{20}H^{11}Cl^{3}O^{2}$.

LALLEMAND (1856). *Compt. rend.* 43, 376; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 158; *Ann. Pharm.* 101, 123 u. 102, 122.

Thymol trichloré.

Bildung (VII, 369).

Darstellung. Man leitet trocknes Chlorgas im zerstreuten Tageslichte in Thymol, wobei zu starkes Erhitzen vermieden werden muss, bis das Thymol $^2/_3$ seines Gewichts an Chlor aufgenommen hat. Beim Stehen des Products bilden sich lange gelbe Nadeln, die es endlich erstarren machen und die man durch Abpressen des flüssig gebliebenen Theils und Umkrystallisiren aus Aetherweingeist reinigt.

Citrongelbe, schiefe, rhombische Säulen, die bei 61° schmelzen. Riecht betäubend.

Zersetzt sich bei 180°. — Wird beim Erhitzen mit *Vitriolöl* auf 100° in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, die auf dem Vitriolöl schwimmt, beim Erkalten erstarrt, und nach dem Auflösen in wässrigem Kali, Fällen mit Salzsäure und Trocknen weiſse, seidenglänzende, talkartige Flocken bildet. Diese Substanz riecht anfangs angenehm nach Benzoeharz, schmilzt bei 45° und destillirt bei 250° unzersetzt, sie löst sich in Ammoniak und bildet in feinen Nadeln krystallisirendes Salz, ist also wohl Trichlorcarbolsäure (V, 654), mit welcher sie auch gleiche Zusammensetzung zu haben scheint.

Sauerstoffchlorkern $C^{20}Cl^{5}H^{9}O^{2}$.

Quintichlorthymol.



$C^{20}H^{9}Cl^{5}O^{2}$.

LALLEMAND (1856). *Compt. rend.* 43, 376; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 158; *Ann. Pharm.* 101, 123 und 102, 123.

Thymol pentachloré ou quintichloré.

Bildung (VII, 369).

Darstellung. Man lässt trocknes Chlorgas längere Zeit auf Thymol in hellem Tageslichte einwirken, wo ein röthlichgelbes, klebriges Oel und in diesem mit der Zeit Krystalle von Quintichlorthymol entstehen, welche man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt.

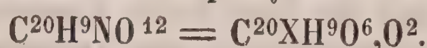
Eigenschaften. Farblose, sehr harte Krystalle, von der Form des Trichlorthymols (nach einer anderen Angabe LALLEMANDS von der Form des Thymols), die bei 98° schmelzen und 55 Proc. Chlor enthalten (Rechnung = 55,03 Cl).

Zersetzt sich beim *Erhitzen* auf 200°, entwickelt Salzsäuregas und Propylengas (C^6H^6), während sich im Halse der Retorte festes Product (= Dreifach-Chlortoluenol) ansammelt und Kohle bleibt. $2C^{20}H^{9}Cl^{5}O^{2} = C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{2} + C^{6}H^{6} + 7HCl + 2CO + 18C$. Beim Erhitzen von sehr reinem Quintichlorthymol war das zu Ende der Operation auftretende Kohlenoxydgas einmal mit Sumpfgas gemengt und das feste, bei 150° schmelbare, aus Weingeist in Nadeln krystallisirende Destillat war = $C^{14}H^{4}Cl^{4}O^{2}$,

also Vierfach-Chlortoluenol. $2C^{20}H^{9}Cl^{5}O^{2} = C^{14}H^{4}Cl^{4}O^{2} + C^{6}H^{6} + 6HCl + CH^{2} + 2CO + 17C$. — Unreines Quintichlorthymol gab beim Destilliren auch viel flüssiges Product, nach dem Entfernen der festen Producte durch schwache Kalilauge bei 265° (nach LALLEMAND's früherer Angabe bei 365°) siedend; von der Zusammensetzung des Zweifachchlorcume (VI, 699). — Als STENHOUSE über die früher (*Ann. Pharm.* 93, 269) von ihm untersuchten Krystalle aus Ptychotis-Oel (VII, 369) Chlorgas leitete, erhielt er dunkelgelbe Krystalle, weniger löslich in kaltem Weingeist und Aether als Thymol, und nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist, Pressen und Trocknen im Vacuum 40,26 Proc. C, 3,99 H, 43,09 Cl und 12,66 O haltend, woraus STENHOUSE die Formel $C^{44}Cl^{8}H^{26}O^{10}$ berechnete.

Sauerstoffnitrokern $C^{20}XH^{9}O^{6}$.

Nitropianyl.



$C^{20}H^{9}NO^{12} = C^{20}XH^{9}O^{6},O^{2}$.

ANDERSON. *R. Soc. Edinb. Transact.* 21, 204; *Ann. Pharm.* 98, 46.

Nitromeconin. Hydrure de nitropianyle. GERHARDT (*Traité* 4, 1049).

Bildung und Darstellung. Opianyl löst sich reichlich in kalter concentrirter Salpetersäure und entwickelt beim Erhitzen rothe Dämpfe. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheiden sich voluminöse Krystalle aus, die durch Waschen und Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist rein erhalten werden.

Eigenschaften. Weifse Nadeln und Säulen, bei 160° zur durchsichtigen Flüssigkeit schmelzbar, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. Neutral.

			ANDERSON.
20 C	120	50,20	50,11
9 H	9	3,76	3,92
N	14	5,85	
12 O	96	40,19	
$C^{20}XH^{9}O^{8}$	239	100,00	

Zersetzungen. 1. Verflüchtigt sich in kleinen Mengen auf Platinblech *erhitzt* fast ohne Zersetzung und lässt nur wenig Kohle, aber zersetzt sich im Röhrchen erhitzt plötzlich und lässt viel poröse Kohle. — 2. Färbt sich mit *Vitriolöl* gelb und löst sich beim Erwärmen zur rothen Flüssigkeit. — 3. Gibt mit *Ammoniak* oder *Kali* gekocht unter Zersetzung gelbe Lösung, die beim Abkühlen oder auf Zusatz von Salzsäure nichts abscheidet.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem *Wasser*, nicht in *Salzsäure*, aber in kalter concentrirter *Salpetersäure* und scheidet sich beim Verdünnen der Lösung in krystallischen Flocken ab. Löst sich in kaltem *Ammoniak* und *Kali* nicht mehr als in Wasser. — Wird durch *Metallsalze* nicht gefällt.

Löst sich in kochendem *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Nitropianyl.

Meconinuntersalpetersäure.


$C^{20}H^{9}NO^{12}$.

Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 50, 347 und 59, 141.

Acide hyponitromeconique. Meconinsalpetersäure. Nitromeconinsäure.

Bildung und Darstellung. Man verdampft die Lösung von Opianyl in Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, wo eine geschmolzene Masse bleibt, die nach dem Erkalten krystallisch erstarrt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist. — Konnte so von Anderson nicht erhalten werden (*Ann. Pharm.* 98, 47).

Eigenschaften. Farblose oder schwach gelbe, lange, dünne, vierseitige Säulen mit rectangulärer Grundfläche. Reagirt schwach sauer. Schmilzt bei 150°.

			Couerbe.
20 C	120	50,20	50,24
9 H	9	3,76	3,98
N	14	5,85	6,36
12 O	96	40,19	39,42
$C^{20}H^{9}NO^{12}$	239	100,00	100,00

Vielleicht einerlei mit Anderson's Nitropianyl, dem dieser aber andere Eigenschaften zuschreibt.

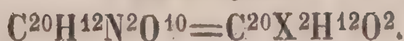
Zersetzungen. Sublimirt auf 190° *erhitzt* unter theilweiser Zersetzung und Geruch nach bitteren Mandeln. — Entzündet sich auf glühende Kohlen geworfen und *verbrennt.*

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* mit hellgelber Farbe. — Löst sich in concentrirten *Säuren* beim Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten oder beim Verdünnen der Lösung mit Wasser, wobei diese farblos wird, unverändert. — Löst sich leicht in *Alkalien* mit rother Farbe und wird durch Säuren unverändert gefällt. Bildet mit *Kali* sehr leicht lösliches Salz. Fällt *Eisensalze* mit rothgelber, *Kupfersalze* mit grüner Farbe, *Kalk*, *Bittererde-*, *Blei-*, *Quecksilber-* und *Goldsalze* werden nicht gefällt.

Löst sich in *Weingeist* mit gelber Farbe, farblos in *Aether.*

Sauerstoffnitrokern $C^{20}X^{2}H^{12}O^{2}$.

Binitrothymol.


$C^{20}H^{12}N^{2}O^{10} = C^{20}X^{2}H^{12}O^{2}$.

Lallemand (1856). *Compt. rend.* 43, 376; Ausz. *Ann. Pharm.* 101, 122; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 152.

Thymol binitré. Acide binitrothymique. Dinitrothyminsäure.

Man tropft Salpetersäure langsam in wässrige Thymolschwefelsäure oder in die Lösung eines thymolschwefelsauren Salzes, wo sich unter geringer Wärmeentwicklung röthliches, bald erstarrendes Oel ausscheidet.

Krystalle, die bei 55° schmelzen.

Wird durch *Salpeterschwefelsäure* in Trinitrothymol verwandelt. Wird beim Erwärmen mit *Weingeist* und *Vitriolöl* leicht zu festen Binitrothymolvinester.

Löst sich wenig in *Wasser.*

Bildet mit *Salzbasen* in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Salze, die bei 150° verpuffen, sich wenig in Wasser lösen und dasselbe stark färben.

Binitrothymol-Kali, — Ist im gewässerten Zustande pomeranzengelb, im wasserfreien rubinroth. Löst sich sehr wenig in Wasser.

Binitrothymol-Bleioxyd. — Hält 32,7 Proc. Bleioxyd, ist also $C^{20}H^{11}X^{2}PbO^{2}$. (Rechnung = 32,65PbO). Löst sich sehr wenig in Wasser.

Binitrothymol-Silberoxyd löst sich sehr wenig in Wasser.

Binitrothymol löst sich in *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen und scheidet sich beim Verdunsten als Oel aus.

Sauerstoffnitrokern $C^{20}X^{3}H^{11}O^{2}$.

Trinitrothymol.



$C^{20}H^{11}N^{3}O^{14} = C^{20}X^{3}H^{11}O^{2}$.

LALLEMAND (1856). *Compt. rend.* 43, 376; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 152; *Ann. Pharm.* 101, 123.

Thymol trinitré. Acide trinitrothymique. Trinitrothyminsäure.

Bildung und Darstellung. Man löst Binitrothymol in Vitriolöl und fügt allmählich wenig Salpetersäure hinzu, ohne das Gemenge zu heifs werden zu lassen. Beim Verdünnen mit Wasser fallen gelbliche Flocken von Trinitrothymol nieder, die man aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Schöne gelbe Nadeln, die bei 111° schmelzen, bei höherer Temperatur sich plötzlich zersetzen.

Wird durch ein Gemenge von *Vitriolöl* und *Weingeist* leicht in festen Trinitrothymolvinester verwandelt.

Trinitrothymol löst sich wenig in kaltem *Wasser*.

Verbindet sich mit *Salzbasen* und bildet gelbe oder blasspomeranzenfarbene Salze, die bei 150° verpuffen und in Wasser sich leichter lösen, als die Binitrothymolsalze. Die wässrige Lösung des Trinitrothymol-Kalis fällt die schweren Metallsalze.

Trinitrothymol-Bleioxyd. — Hält 28,83 Proc. Bleioxyd, ist also $C^{20}X^{3}H^{10}PbO^{2}$ (Rechnung = 28,86 Pb O).

Trinitrothymol löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{20}H^{18}$.

Menthen.



$C^{20}H^{18}$.

WALTER (1839). *Compt. rend.* 8, 913; *Ann. Chim. Phys.* 72, 87; *Pogg.* 51, 1, 336; *J. pr. Chem.* 14, 104; *Ann. Pharm.* 32, 288.

Menthène.

Von WALTER 1838 entdeckt.

Bildung. Beim Destilliren von Pfefferminzcampher mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit Vitriolöl. — Wahrscheinlich auch beim Erwärmen von Pfefferminzcampher mit Kalium. WALTER.

Darstellung. Man fügt kleine Stücke wasserfreie Phosphorsäure allmählich zu geschmolzenem Pfefferminzcampher, so lange sich die-

ser noch damit erhitzt, destillirt das in zwei Schichten sich theilende Gemenge und rectificirt das farblose Destillat noch zweimal über wasserfreie Phosphorsäure. ($C^{20}H^{20}O^2 = 2HO + C^{20}H^{18}$).

Eigenschaften. Wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,851 spec. Gew. bei 21° und 163° Siedpunkt. Riecht angenehm, eigenthümlich, (scheint seinen Geruch durch Wassergehalt zu verlieren und ihn durch Kochen mit Kali wieder zu erhalten), schmeckt erfrischend. Dampfdichte = 4,94.

			WALTER.		Maafs.	Dichte.
20 C	120	86,96	86,4	C-Dampf	20	8,3200
18 H	18	13,04	12,9	H-Gas	18	1,2474
$C^{20}H^{18}$	138	100,00	99,3	Menthendampf	2	9,5674
					1	4,7837

Nach KANE (*Phil. Mag. J.* 16, 418; *J. pr. Chem.* 20, 439) $C^{21}H^{18}$. — Isomer mit Camphin und Sebacin.

Zersetzungen. 1. Brennt beim *Anzünden* mit leuchtender, rufsender Flamme. — 2. Wird durch trocknes *Chlor* unter Wärme- und Salzsäureentwicklung grün, zuletzt gelb gefärbt und verwandelt sich in Fünffachchlormenthen. — 3. Färbt sich mit *Brom* violett, mit *Iod* roth. — 4. Wird durch *kalte concentrirte Salpetersäure* nicht zersetzt, durch *heifse* unter Entweichen von salpetriger Säure und Kohlensäure grün, dann roth gefärbt, schwimmt anfangs auf der Säure, vereinigt sich zuletzt mit dieser und bildet eine besondere Säure ($C^{20}H^{18}O^{18}$), in Wasser unlösliche Flocken und wenig in Wasser unlösliches Oel. Erwärmt man Menthen 10 bis 15 Mal oder so oft mit concentrirter Salpetersäure, als sich noch salpetrige Säure bildet, verdünnt mit Wasser, filtrirt die niedergefallenen weifsen Flocken ab und erhitzt das eingeengte Filtrat wiederholt mit Weingeist zur Entfernung unzersetzter Salpetersäure, so bleibt nach dem Auflösen in Wasser und Wiedereindampfen des Filtrats im Vacuum die Säure als gelbes Oel, das 42,77 Proc. C, 6,61 H und 50,62 O hält, also $C^{20}H^{18}O^{18}$ ist, sich beim Destilliren zersetzt und sich in Wasser und Weingeist löst. Aber diese Säure wird nicht immer von dieser Zusammensetzung erhalten. — 5. Wird durch kaltes *Vitriolöl* nicht verändert; auch nicht durch *Kalium*. WALTER.

Verbindungen. Mit *Salzsäure.* — *Salzsaures Menthen.* $C^{20}H^{19}Cl$. — *Chlormenthose*, LAURENT (*Rev. scient.* 14, 341). — *Chloromenthène*, WALTER. *α-Chlormenthen*, LÖWIG. — Man destillirt aus einer tubulirten Retorte geschmolzenen Pfefferminzcampher mit allmählich hinzugefügtem, etwas überschüssigem Fünffachchlorphosphor, nimmt die zuerst übergehende Chlorphosphorsäure (Dreifachchlorphosphor, WALTER) vorab, sammelt das bei stärkerem Erhitzen übergehende gelbe Oel, rectificirt es mit kaltem Wasser gewaschen noch einige Male über Fünffachchlorphosphor, wäscht mit Sodalösung und Wasser, schüttelt mit Chlorcalcium und trocknet im Vacuum. ($C^{20}H^{20}O^2 + PCl^5 = PCl^3O^2 + HCl + C^{20}H^{19}Cl$. GERHARDT (*N. J. Pharm.* 14, 224). Sehr blassgelbes Oel, leichter als Wasser, siedet bei 204°, nicht constant und unter Schwärzung und Salzsäureentwicklung, riecht eigenthümlich, der Muscatblüthe ähnlich, schmeckt erfrischend.

			WALTER.
20 C	120	68,7	68,9
19 H	19	10,8	10,5
Cl	35,5	20,5	20,9
$C^{20}H^{18}$,HCl	174,5	100,0	100,3

Nach WALTER Chlormenthen, $C^{20}H^{17}Cl$ nach KANE (*Phil. Mag. J.* 16, 418) $C^{21}H^{19}Cl$, nach GERHARDT (*N. J. Pharm.* 14, 224) $C^{20}H^{19}Cl$. — Ist noch nicht bestimmt als salzsaures Menthen anzusehen. SCHWANERT.

Zersetzungen und Verbindungen. Verbrennt beim *Entzünden* mit rufsender grün gesäumter Flamme. Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* blutroth. Zersetzt sich mit *Kalium* beim Erhitzen heftig unter Bildung von Chlorkalium, in der Kälte ersteres mit brauner Rinde bedeckend. Wird selbst beim Kochen mit *weingeistigem Kali* nicht verändert.

Löst sich wenig in Wasser, leicht in Holzgeist und Weingeist, sehr leicht in Aether und Terpenthinöl. WALTER.

Menthen löst sich nicht in *Wasser;* mischt sich trübe mit wenig *Weingeist* und *Aether*, klar mit mehr; löst sich mäfsig in *Holzgeist*, sehr leicht in *Terpenthinöl.* WALTER.

Sebacin.



$C^{20}H^{18}$.

T. PETERSEN (1851). *Ann. Pharm.* 103, 187; Ausz. *Chem. Centr.* 1857, 907; *J. pr. Chem.* 73, 72.

Bildung. Bei der trocknen Destillation des mit überschüssigem Kalk gemengten sebacylsauren Kalks.

Darstellung. Man unterwirft sebacylsauren Kalk mit überschüssigem Kalk gemengt der trocknen Destillation, wo ein Gemenge von Metacetaldehyd, Oenanthol und wenig Fune und zuletzt festes Sebacin übergeht, welches an den Wänden der Vorlage und des Retortenhalses haftet und von dem beim Stehen der flüssigen Destillationsproducte noch mehr erhalten wird. Dieses wird durch Lösen in Vitriolöl und Fällen mit Wasser gereinigt und aus Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Feste, fettartige Masse. Krystallisirt aus Weingeist in fast farblosen leicht zusammenballenden Blättchen. Schmilzt bei 55°, verflüchtigt sich erst über 300°. Leichter als Wasser. Geruchlos. Geschmacklos.

	Ueber Vitriolöl.		PETERSEN.
20 C	120	86,9	86,70
18 H	18	13,1	13,28
$C^{20}H^{18}$	138	100,0	99,98

Löst sich in *Vitriolöl* mit rother Farbe, und wird durch Wasser unverändert gefällt. Wird durch *Salpetersäure* und durch *Aetzkali* kaum verändert.

Löst sich nicht in *Wasser,* leicht in *Weingeist* und *Aether.*

Camphin.



$C^{20}H^{18}$.

CLAUS. *J. pr. Chem.* 25, 264.

Bildung. Beim Destilliren von gemeinem Campher mit Iod.

Darstellung. Man schüttelt das bei Darstellung von Colophen aus Campher nach VII, 264 erhaltene unreine Camphin zur Entfer-

nung von Iod mit Quecksilber, destillirt es zur Entfernung von Colophen, Campher und Camphokreosot für sich, schüttelt es mit Kalilauge und rectificirt es wiederholt über Kali-Kalkhydrat, so lange das Destillat noch Iod enthält. Auch kann man die letzte Spur Iod durch Hinstellen über Kalium und Rectificiren entziehen.

Eigenschaften. Farbloses dünnes Oel von 0,827 spec. Gew. bei 25°, 167 bis 170° Siedpunkt bei 28 Zoll Luftdruck und angenehmem Geruch nach Muskatblüthen, zugleich an Terpenthin erinnernd.

						CLAUS. Mittel.
20 C	120	86,96	18 C	108	87,10	86,06
18 H	18	13,04	16 H	16	12,90	12,79
$C^{20}H^{18}$	138	100,00	$C^{18}H^{16}$	124	100,00	98,85

CLAUS schwankt zwischen beiden Formeln. Nach der ersten wäre Camphin mit Menthen, (VII, 401), und Sebacin (VII, 402), nach der zweiten mit Campholen (VI, 719) isomer. — Nach GERHARDT (*Traité* 3, 694) ist Camphin vielleicht unreines Cyme, dessen Formel aber 89,5 Proc. C und 10,5 H verlangt.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* beim Anzünden mit hellleuchtender, stark rufsender Flamme. — 2. Verschluckt trocknes *Chlor* unter Freiwerden von Wärme und Salzsäuregas und bildet chlorhaltige Producte, welche um so dickflüssiger sind, je mehr Chlor sie enthalten. Leitet man das aus 4 Unzen Kochsalz entwickelte Chlorgas durch 10 Gramm Camphin und entfernt den Chlorüberschuss durch Einleiten von Luft, so wird wasserhelles durchsichtiges Oel, von Olivenöldicke erhalten, von 1,19 spec. Gew. bei 21°, das 47,25 Proc. C, 5,6 H und 46,7 Cl enthält (Druckfehler machen es unmöglich diese Zahlen auf neue Atomgewichte umzurechnen. KR.) und nach CLAUS $C^{18}Cl^{3}H^{13}$ ist. Dieses zersetzt sich beim Erhitzen in Salzsäure und chlorhaltige Oele, ähnlich wie Quadrichlortereben (VII, 394), mit weingeistigem Kali in Chlorkalium und chlorhaltendes Oel und verschluckt im Sonnenlichte noch mehr Chlorgas, CLAUS, gechlortes Chlorcamphin bildend, welches letztere eine farblose, klebrige, neutrale Masse von Terpenthindicke ist und 33,1 Proc. C, 3,0 H und 63,9 Cl hält, woraus CLAUS die Formel $C^{18}Cl^{5}H^{10}$ berechnet. — 3. Camphin wird durch *Brom* heftiger als durch Chlor angegriffen, unter Aufschäumen, Entwickelung von Hydrobrom, und brauner, bald verschwindender Färbung in ein bromhaltiges Oel verwandelt. — 4. Löst *Iod* mit rosenrother bis brauner Farbe und verharzt nach einiger Zeit unter Entwicklung von Hydriod. — 5. Verdünnte *Salpetersäure* wirkt schwach auf Camphin, concentrirte färbt es bei Mittelwärme unter Aufschäumen und Entwicklung rother Dämpfe dunkelroth und bildet nach einiger Zeit unter Entfärbung stickstoffhaltiges, nach Zimmt riechendes Oel. Durch rauchende Salpetersäure wird Camphin in ein dickes rothes, in Kalilauge lösliches Oel verwandelt. — Färbt *Vitriolöl* beim Schütteln gelb, bleibt übrigens unverändert. — Bräunt und verdickt sich beim Erhitzen mit rauchendem *Vitriolöl* unter Entwicklung von schwefliger Säure und destillirt zum Theil unverändert. — 7. Verharzt in Berührung mit *Fünffach-Chlorantimon.*

Verbindungen. Camphin löst sich in *Weingeist*, *Aether*, *Terpenthinöl* und *Steinöl*; nicht in *Wasser*, schwachem *Weingeist*,

Kalilauge und *verdünnten Säuren*, auch nicht in concentrirter *Salzsäure*. Es absorbirt wenig Salzsäuregas. CLAUS.

Anhang zu Camphin.

Camphoresin. $C^{20}H^{12}$?

CLAUS. *J. pr. Chem.* 25, 264.

Camphorésin.

Der beim Destilliren von Campher mit gleichviel Iod nach VII, 264 bleibende Rückstand, besteht aus Camphoresin mit wenig Kohle, Camphin, Colophen, Camphokreosot und Iod.

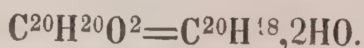
Eigenschaften. Festes, schwarzes, asphaltähnliches, glasglänzendes, sehr sprödes Harz, leicht zu schwarzem Pulver zerreiblich, von muschlichem Bruch. Schmilzt leicht. Geruch- und geschmacklos.

Hält nach CLAUS im nicht ganz reinen Zustande 88,88 Proc. C, 8,39 H. und 2,0 J. und ist daher C^{22} H^{12}. CLAUS.- Es enthält warscheinlich auch Sauerstoff und da es aus Campher entstanden, so ist seine Zusammensetzung nach der Formel C^{20} H^{12} wahrscheinlicher. GM.

Zersetzungen. Camphoresin stöfst beim *Sieden* weifse, nach Kreosot riechende Dämpfe aus. — Es entzündet sich beim Erhitzen, brennt mit heller Flamme unter Hinterlassung einer aufgeblähten Kohle, welche beim Glühen in einer Weingeistflamme diese grün färbt. — Liefert bei trockner Destillation etwas Camphin, Camphokreosot, Colophen, zuletzt Oelgas und Harz, während Kohle zurückbleibt.

Verbindungen. Camphoresin löst sich nicht in *Wasser* und *wässrigem Weingeist*, aber mit Hinterlassung von Kohle in *absolutem Weingeist* und in *Aether, Terpenthinöl* und *Camphin*; die Lösungen sind nach dem Schütteln mit Thierkohle hellgrünschillernd, seine Lösung in *Steinöl* nach dem Schütteln mit Thierkohle blauschillernd.

Pfefferminzcampher.



$C^{20}H^{20}O^{2}=C^{20}H^{18},2HO.$

GMELIN (1829). *Handb. Ed.* III. 2, 408.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 50, 232; Ausz. *Ann. Pharm.* 6, 252.
BLANCHET u. SELL. *Ann. Pharm.* 6, 293.
WALTER. *Ann. Chim. Phys.* 72, 83; *Pogg.* 51, 1,334; *J. pr. Chem.* 14, 103; *Ann. Pharm.* 32, 288.
KANE. *Phil. Mag. J.* 16, 418; *J. pr. Chem.* 20, 439.
LAURENT. *Rev. scient.* 14, 341.

Menthencampher, Pfefferminzstearopteen, festes Pfefferminzöl. Oxyde de menthène hydrate. LAURENT.

Das Pfefferminzöl, durch Destilliren von *Mentha piperita* mit Wasser gewonnen, scheidet beim Stehen, BLANCHET u. SELL, oder beim Erkälten auf — 20°, BIZIO (*Brugn. Giorn.* 19, 360), auf — 27° MARGUERON (*J. Phys.* 45, 136), Krystalle von Pfefferminzcampher aus. Amerikanisches Pfefferminzöl erstarrt bei 0°, DUMAS; unterwirft man es der gebrochenen Destillation, so scheidet das letzte Drittel des Destillats, für sich aufgefangen, beim Stehen Krystalle aus. WALTER. Diese werden durch Auspressen, DUMAS, durch Destilliren für sich, und Beseitigen des zuerst Uebergehenden gereinigt. WALTER.

Eigenschaften. Wasserhelle, glänzende Säulen, die bei 36, 5°

(25 DUMAS, 27 BLANCHET u. SELL, 34 WALTER), schmelzen und sich unzersetzt verflüchtigen. GMELIN. Erstarrt bei 24° BLANCHET u. SELL. SIEDPUNCT: 208° BLANCHET u. SELL, 213° WALTER. Dampfdichte = 5, 62. WALTER. Riecht und schmeckt nach Pfefferminzöl, BLANCHET u. SELL, WALTER, schwächer brennend, weniger angenehm, mehr bitterlich, sehr kühlend. GMELIN. — Neutral. GMELIN.

			DUMAS.	BLANCHET u. SELL.	WALTER.
20 C	120	76,9	76,5	76,4	76,3
20 H	20	12,8	13,1	12,5	12,7
2 O	16	10,3	10,4	11,1	11,0
$C^{20}H^{20}O^{2}$.	156	100,0	100,0	100,0	100,0

	Maafs.	Dichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	20	1,3860
O-Gas	1	1,1093
Pfefferminzcampherdampf	2	10,8153
	1	5,4076

Nach KANE $C^{21}H^{20}O^{2}$.

Zersetzungen. 1. Pfefferminzcampher färbt sich beim *Sieden* an der Luft gelblich, BLANCHET u. SELL, braungelb. WALTER. — 2. Verbrennt beim *Entzünden* mit rufsender Flamme. GMELIN, WALTER. — 3. *Chlor* zersetzt geschmolzenen Pfefferminzcampher unter Salzsäureentwicklung in gechlorten Pfefferminzcampher. WALTER. — 4. Wird durch *Brom* schön roth gefärbt, unter Entwicklung von Hydrobrom; durch *Iod* nicht zersetzt. — 5. Verschluckt reichlich *Salzsäuregas* und wird zähflüssig. WALTER, BINEAU (*N. Ann. Chim. Phys.* 24, 335). Die im durchfallenden Lichte rothe Lösung scheidet beim Schütteln mit Wasser fast unveränderten Pfefferminzcampher ab. WALTER. 6. Färbt sich mit kalter *Salpetersäure* roth ohne Gasentwicklung; entwickelt mit heifser Salpetersäure salpetrige Säure und bildet eine Säure, deren Lösung sich am Lichte schnell verändert. WALTER. — Löst sich in rauchender Salpetersäure ohne Gasentwicklung zu einer über der wässrigen Salpetersäure stehenden oberen Oelschicht, die mit Wasser geschüttelt Pfefferminzcampher in allmählich erstarrenden Tropfen abscheidet. GMELIN. — 7. Bildet mit 2 Th. *Vitriolöl* zusammengerieben schön blutrothe halbflüssige Masse, aus der sich beim Sättigen mit Alkali fast aller Pfefferminzcampher wieder abscheidet; beim Erwärmen des blutrothen Gemenges im Wasserbade entsteht Menthen, das auf einer dicken, rothen Flüssigkeit schwimmt. Wird die letztere mit Kali gesättigt und das schwefelsaure Kali aus der Lösung durch Weingeist gefällt, so lässt die Lösung bei freiwilligem Verdunsten ein Oel, das nach dem Waschen mit Wasser, Lösen in Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung 81,3 Proc. C, 11,1 H und 7,6 O hält, (nach WALTER der Formel $C^{20}H^{19}O$, nach LAURENT der Formel $C^{30}H^{17}O$ entsprechend und von Letzterem Menthase genannt), ausserdem ein glänzendes Salz, welches 37 Proc. C und 6,8 H enthält. WALTER. — Entwickelt bei starkem Erhitzen mit Vitriolöl schweflige Säure, zuerst unter brauner Färbung, zuletzt unter Verkohlung. GMELIN, WALTER. — 8. Zersetzt sich mit wasserfreier *Phosphorsäure* erwärmt in Wasser und Menthen (VII, 400). — 9. *Fünffach Chlorphosphor* färbt geschmolzenen Pfefferminzcampher unter starker Erhitzung und Salz-

säureentwicklung blau, rosenroth, zuletzt dunkelroth; das Gemenge liefert beim Destilliren Chlormenthen und Dreifachchlorphosphor, WALTER, Chlorphosphorsäure und salzsaures Menthen, GERHARDT (*N. J. Pharm.* 14,224). — 10. *Kalium* oxydirt sich langsam in geschmolzenen Pfefferminzcampher, das Gemenge verdickt sich beim Erwärmen teigartig. — Die teigartige Masse scheidet sich auf Zusatz von Wasser in zwei Schichten, von denen die untere roth gefärbtes, wässriges Kali, die obere wahrscheinlich mit Menthen gemengter Pfefferminzcampher ist. — 11. Wird durch *Kalihydrat* nicht verändert. WALTER.

Löst sich wenig in *Wasser*. — Die Lösung in kochendem Wasser trübt sich beim Erkalten. GMELIN. — Löst sich leicht in *Weingeist, Aether*, DUMAS, WALTER; leicht in *flüchtigen Oelen*, DUMAS, weniger leicht in *Terpenthinöl*, WALTER, in *Holzgeist* und *Schwefelkohlenstoff*. WALTER. — Krystallisirt nicht aus heifser Lösung in Weingeist oder Aetherweingeist. BLANCHET u. SELL.

Anhang zu Pfefferminzcampher.

1. *Rohes Pfefferminzöl.* — Essence de menthe poivrée. — Das durch Destilliren der Pfefferminze, Mentha piperita, mit Wasser gewonnene Oel ist ein Gemenge von Pfefferminzcampher (VII,404) und einem nicht näher bekannten flüssig bleibenden Oel. — Rohes Oel reagirt meistens sauer. ZELLER. — Trocknes blühendes Kraut liefert 1,25 Proc. Oel. MARTIUS. (*Repert.* 39, 243). Frisches Kraut liefert bei Dampfdestillation und Destillation über freiem Feuer gleichviel Oel von denselben Eigenschaften, aber trocknes Kraut liefert über freiem Feuer destillirt $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Oel, als bei Dampfdestillation und im letzteren Falle specifisch leichteres und heller gefärbtes. Beim Rectificiren von Oel (das aus trocknem Kraut durch Destillation über freiem Feuer erhalten wurde) mit Wasserdampf geht Oel von 0,91 spec. Gew. über, während ein Theil zurükbleibt, der über freiem Feuer rectificirt 0,93 spec. Gew. zeigt, daher das in frischem Kraut enthaltene leichtere Oel beim Trocknen des Krauts zu spec. schwererem verändert zu werden scheint. GEISELER. (*N. Br. Arch.* 86,151).

Pfefferminzöl ist wasserhell, blassgelb, gelbgrün bis bräunlich, PFAFF, ZELLER. (*Studien über äther. Oele*, Landau 1850), riecht eigenthümlich, schmeckt stark brennend, campherartig kühlend, PFAFF, amerikanisches weniger brennend. BLEY. (*Br. Arch.* 39,51). Spec. Gew. 0,92 PFAFF, 0,89 bis 0,92 ZELLER; amerikanisches 0,84 BLEY, 0,907 BRANDES, 0,9083 KANE, durch Rectificiren von Pfefferminzcampher getrennt 0,8998 KANE; englisches 0,9068 bei 18° CHARDIN, französiches 0,914 bei 25° CHARDIN; deutsches 0,9098, rectificirt 0,9024 MARTIUS, 0,86 BLEY, 0,908 bei 20° VAN HEES (*N. Br. Arch.* 61,18). Siedpunkt zwischen 188 und 193°. KANE. — Hält 75,1 Proc. C, 13,4 H und 11,5 O, GÖBEL, im Mittel 78,5 Proc. C, 11,0 H und 10,5 O, BLANCHET und SELL (*Ann. Pharm.* 6,293), im Mittel 76,66 Proc. C, 12,15 H und 11,19 O, das beim Rectificiren zuerst übergehende Zehntel, vielleicht terpenthinölhaltig, 78,42 Proc. C. 11,86 H. und 9,72 O, KANE, (*Lond. Ed. Mag. J.* 13,440; *J. pr. Chem.* 15,159), woraus BLANCHET und SELL die Formel $C^{12}H^{10}O$, KANE $C^{21}H^{20}O^2$ berechnen.

Pfefferminzöl erhält durch *Chlor* trübes, weissliches Aussehen. BLEY. Es löst *Iod* ohne Dampf- und Wärmeentwicklung, färbt sich gelblich bis rothbraun und wird dickflüssig. ZELLER. — Die dunklere Farbe verschwindet durch Wasserzusatz. BLEY. — Das Oel verändert seinen Geruch nicht. FLASCHOFF (*Br. Arch.* 33, 225), WINCKLER. (*Rep.* 32,271,) es bildet mit Iod ein dickes Magma, GUYOT (*J. hist. phys.* 5,230), es bildet mit Iod in Iodkalium gelöst kein dem Anisoin des Anisöls entsprechendes festes Product. WILL (*Ann. Pharm* 65,230). Färbt sich mit *Brom* citronengelb und wird bei Wasserzusatz wieder heller. BLEY. — Bildet mit *concentrirter Salpetersäure* unter

heftigem Zischen und Erhitzen eine schmierige, auf Zusatz von Wasser braunes Harz ausscheidende, pechartig riechende Masse, BLEY; gewöhnliche Salpetersäure färbt es purpurroth bis röthlich braun und verdickt es beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung. ZELLER. — Färbt sich mit *Vitriolöl* braun, verdickt balsamartig, ZELLER, ohne seinen Geruch zu verlieren. BLEY. — Wird durch *chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* theilweis verdickt, gelbbraun, zuletzt grünlich braun. ZELLER. — Wird beim Einleiten von *Salzsäuregas* oder durch wässrige Salzsäure purpurroth. DAVY. — Verliert mit *Ammoniak* (weingeistigem, wässrigem oder gasförmigem Ammoniak? GM.) gemischt allmählich seinen Geruch nach Pfefferminzöl und Ammoniak, trübt sich undeutliche Flocken abscheidend. BOULLAY (*N. J. Pharm.* 5,336). — Gibt mit *Chlorkalk* destillirt Chloroform, mit *unterbromigsaurem Kalk* Bromoform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 33,671 und 34,485). — Entfärbt fein vertheiltes *Schwefelblei* und verwandelt es wegen seines Ozongehalts in schwefelsaures Bleioxyd. WILLIAMS. *N. Phil. Mag. J.* 5,536; *J. pr. Chem.* 59,504.) — Gibt mit *Nitroprussidkupfer* gekocht dunkeln Absatz und färbt sich dunkel. HEPPE. (*N. Br. Arch* 89,57). Wird mit *Sublimatstaub* gelb, beim Erhitzen sogleich schwarz, wobei neben sauren Dämpfen etwas purpurfarbiges Oel überdestillirt, während Calomel und wenig Kohle zurückbleiben. J. DAVY. (*Phil. Trans.* 1822, 360).

Pfefferminzöl löst sich wenig in *Wasser*. — Frisches Pfefferminzwasser und frisches Hollunderblüthwasser zu gleichen Theilen gemischt, bilden ein sich bald blutrothfärbendes Gemenge, das nach 2 Monaten rothe in Weingeist und Aether etwas lösliche Materie abscheidet. Ueber 1 Monat alte Wasser färben sich nicht mehr. RECLUZ (*J. chim. méd.* 14,470).

Löst sich in 1 — 3 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. klar, in mehr Theilen opalisirend, ZELLER, in Weingeist von 0,815 sp. Gew. nach jedem Verhältniss, in 10 Th. von 0,868 sp. Gew. BLEY. — Löst sich trübe in *Schwefelkohlenstoff*. BLEY.

2. Gechlorte Pfefferminzcampher.

WALTER (1839). *Ann. Chim. Phys.* 72,99; *Compt. rend.* 8,914; *Pogg.* 51,1,344; *Ann. Pharm.* 32,294.

A. *Oxyde de chloromenthène.* LAURENT (*Rev. scient.* 12,341). $C^{20}H^{15,5}Cl^{2,5}O^{2}$. — Man leitet gewaschenes trockenes Chlorgas im Dunkeln durch geschmolzenen Pfefferminzcampher, so lange sich noch Salzsäuregas entwickelt, erhitzt im Wasserbade, um freies Chlor auszutreiben, wäscht einige Male mit Wasser und Sodalösung und trocknet nach dem Schütteln mit Chlorcalcium im Vacuum. — Gelbes Oel, schwerer als Wasser, nicht krystallisirbar, riecht eigenthümlich, schmeckt zuerst erfrischend dann bitter, reizend. — Hält 49,16 Proc. C, 6,52 H, 37,80 Cl und 6,52 O, WALTER; ist wahrscheinlich $C^{20}H^{15}Cl^{3}O^{2}$. GM. — Brennt beim *Entzünden* mit rufsender, grün gesäumter Flamme. Zersetzt sich beim Erhitzen reichlich Salzsäuregas entwickelnd und Kohle hinterlassend. Wird durch Chlor im Dunkeln nicht verändert, im Sonnenlichte in den folgenden gechlorten Pfefferminzcampher übergeführt. Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* sogleich roth. — Löst sich wenig in *Wasser*, *wässriger Soda*, leicht in *Weingeist*, *Holzgeist*, *Aether*, *Terpenthinöl*. WALTER.

B. *Oxyde de chloromenthelane.* LAURENT. $C^{20}H^{12,5}Cl^{5,5}O^{2}$. — Man setzt den gechlorten Pfefferminzcampher A. dem directen Sonnenlichte in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche aus und reinigt das Product wie das vorhergehende. — Grüngelbes, dickflüssiges Oel, das 35,38 Proc. C, 3,88 H, 56,85 Cl und 3,89 O hält. — Färbt sich mit *Vitriolöl* erst bei längerer Berührung. — Löst sich wenig in kaltem *Weingeist*. WALTER.

Campholsäure.



$C^{20}H^{18}O^{4} = C^{20}H^{18},O^{4}$.

DELALANDE (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 120; *J. pr. Chem.* 23, 390; *Ann. Pharm.* 38, 337; *Repert.* 80, 159.

Barth. *Ann. Pharm.* 107, 249; *Ausz. J. pr. Chem.* 76, 125; *Chem. Centrbl.* 1858, 784.

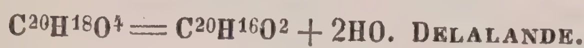
Acide campholique; Acide bornénique, Laurent (*Rev. scient.* 14, 366.) — Von Delalande entdeckt.

Bildung u. Darstellung. Man leitet Campherdampf wiederholt hin und her oder unter Druck, über auf 300 — 400° erhitzten Kalikalk, löst diesen in kochendem Wasser, sättigt das Filtrat mit Säure; wäscht und trocknet die sich daraus abscheidende weifse, saure, krystallische Masse und krystallisirt sie aus Weingeist oder Aetherweingeist um. — Es entwickelt sich beim Ueberleiten von Campherdampf über Kalikalk kein Gas. Delalande.

Eigenschaften. Weifse Krystalle. Schmilzt bei 80°, siedet bei 250°. Dampfdichte=6,058. Röthet schwach Lackmus. Delalande.

			Delalande.
20 C	120	70,58	69,76
18 H	18	10,58	10,66
4 O	32	18,84	19,58
$C^{20}H^{18}O^4$	170	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	18	1,2474
O-Gas	2	2,2186
Campholsäuredpf.	2	11,7860
	1	5,8930.



$C^{20}H^{18}O^4 = C^{20}H^{16}O^2 + 2HO$. Delalande.

Zersetzungen. 1. Gibt beim Destilliren mit *wasserfreier Phosphorsäure* Campholen (VI, 719, woselbst statt *Camphersäure* Campholsäure zu lesen ist), Delalande, wahrscheinlich zugleich Kohlenoxydgas, Delalande. ($C^{20}H^{18}O^4 = 2CO + 2HO + C^{18}H^{16}$), Gerhardt (*Traité* 3,697). — 2. Bildet mit überschüssigem *Kalihydrat* geschmolzen schäumige, zähe Masse von campholsaurem Kali, das mit dem überschüssigen Kalikydrat nicht mehr zusammenschmilzt, bei gesteigerter Temperatur gewürzhaften Rauch ausstöfst, ohne Essig- oder Caprylsäure zu bilden. Barth. — 3. Zerfällt bei der trocknen Destillation ihres Kalksalzes in kohlensauren Kalk und Campholon, das nach dem Rectificiren 81,60 Proc. C, 11,61 H und 6,79 O hält, also $C^{38}H^{34}O^2$ ist. Delalande. (Rechnung 82,01 Proc. C, 12,23 H und 5,76 O).

Verbindungen. Campholsäure ist in *Wasser* unlöslich, aber ertheilt ihm schwachen, gewürzhaften Geruch. Delalande. Sie bildet mit den Salzbasen die *campholsauren Salze*, *Campholates*.

Campholsaurer Kalk. — Man übersättigt wässrige Campholsäure mit Ammoniak, versetzt die kochende Lösung mit wässrigem Chlorcalcium und trocknet das niederfallende, weifse Krystallpulver. Zersetzung bei der trocknen Destillation (VII, 408, oben).

			Delalande.
20 C	120	60,61	59,97
18 H	18	9,09	9,08
5 O	40	20,20	20,82
Ca	20	10,10	10,13
$C^{20}H^{17}CaO^4,HO$	198	100,00	100,00

Campholsaures Silberoxyd. — Man mischt wässriges, campholsaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht und trocknet den entstehenden Niederschlag. Weifse, käsige Flocken.

			Delalande.
20 C	120	43,32	43,00
17 H	17	6,13	6,23
4 O	32	11,56	12,17
Ag	108	38,99	38,60
$C^{20}H^{17}AgO^4$	277	100,00	100,00

Campholsäure löst sich in *Weingeist* und *Aether*. Delalande.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{16}O^2$.

Camphersäure.

$C^{20}H^{16}O^8 = C^{20}H^{16}O^2,O^6$.

Kosegarten (1785). *Diss. de camphora et partibus, quae constituunt.* Göttingen 1785.
Dörffurt. *Abhandl. über den Campher.* Wittenberg u. Zerbst 1793.
Bouillon-Lagrange. *Ann. Chim.* 23, 153; 27, 19 und 221; *Crell. Ann.* 1799, 2, 221 u. 313.
Buchholz. *N. Gehl.* 9, 332.
Brandes. *Schw.* 38, 269; *Repert.* 15, 431; 20, 324; *Br. Arch.* 9, 167.
Liebig. *Pogg.* 20, 41; *Repert.* 37, 470. — *Ann. Pharm.* 22, 50; *Repert.* 40, 131.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 63, 207; *Ann. Pharm.* 22, 135; *J. pr. Chem.* 11, 287. — *Compt. rend.* 20, 511; *J. pr. Chem.* 35, 501.
Malaguti. *Ann. Chim. Phys.* 64, 157; *Ann. Pharm.* 22, 38; *J. pr. Chem.* 11, 294; *J. chim. méd.* 13, 107; Ausz. *J. Pharm.* 23, 74 und 513. — *Compt. rend.* 41, 625; *J. pr. Chem.* 67, 277; Ausz. *Chem. Centralbl.* 1855, 874.
Walter. *Ann. Chim. Phys.* 74, 38; *Ann. Pharm.* 36, 59; *J. pr. Chem.* 21, 241; Ausz. *Repert.* 80, 113. — *Ann. Chim. Phys.* 75, 212. — *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 187. — *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 177; *Ann. Pharm.* 48, 248; Ausz. *N. Br. Arch.* 39, 75.

Insbesondere für isomere Modificationen der Camphersäure:

Chautard. *Compt. rend.* 37, 166; *N. J. Pharm.* 24, 168; *J. pr. Chem.* 60, 139; *Pogg.* 90, 622; *N. Repert.* 2, 565; Ausz. *Chem. Centralbl.* 1853, 636; *N. Br. Arch.* 76, 168.

Camphorsäure, Rechts-Camphersäure, Camphylsäure, Acide camphorique. Acide camphique. Laurent. — Von Lemery (*Cours de Chimie*) 1675 beobachtet und als Campher angesehen, von Kosegarten 1785 entdeckt, von Dörffurt für Benzoesäure erklärt, was Bouillon-Lagrange und Buchholz widerlegten.

Bildung. Bei anhaltendem Kochen von gemeinem Campher mit Salpetersäure. — Fand sich an einem in Terpenthinöl aufbewahrtem anatomischen Präparat. Henry (*Thoms. Ann.* 15, 117; *Schw.* 31, 361).

Darstellung. Man destillirt 1 Th. Campher aus einer Retorte mit 10—11 Th. concentrirter Salpetersäure. Dörffurt (mit 15 Th. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., Lagrange, 12 Th. von 1,25 spec. Gew., 4 Th. rauchender Salpetersäure von 1,55 spec. Gew., Buchholz, 7 Th. Salpetersäure, Löwig (*Org. Verb.* 2, 611), giefst das Destillat 10 Mal, Laurent, oder so oft in die Retorte zurück, bis sich der Campher gelöst hat und kein Salpetergas mehr entwickelt wird, indem man nöthigenfalls von Zeit zu Zeit neue Mengen Salpetersäure hinzufügt, dampft die saure Lösung etwas ein, sammelt die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle und reinigt sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser,

oder durch Lösen in wässrigem Kali und Fällen mit Salzsäure, BRANDES, und Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist.

Campher verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure ohne Kohlensäureentwicklung zuerst in gelbes, später verschwindendes Oel; die trübe Lösung scheidet bei nicht genügend langem Kochen campherhaltige Camphersäure aus, die bei weiterem Kochen mit Salpetersäure völlig zu Camphersäure wird. LIEBIG. — Die Mutterlauge enthält freie Salpetersäure und wenig Camphersäure, sie wird beim Eindampfen syrupdick und gibt mit Ammoniak neutralisirt mit wässrigem Bleizucker Niederschlag, beim Destilliren ein eigenthümlich riechendes Oel und Camphersäureanhydrid. LAURENT. — Erhitzt man die salpetersaure Lösung der Camphersäure in einer Porzellanschale bis sich weifse Nebel daraus entwickeln, so hinterbleibt bei langsamem Erkalten eine zähflüssige Masse, deren heifse wässrige Lösung beim Erkalten weifse Krystallkörner abscheidet. Diese werden durch weiteres Kochen nicht verändert, schmelzen schwer, sublimiren unzersetzt, aber nicht krystallisch, schmecken schwach sauer, lösen sich wenig in Wasser; die Lösung reagirt sauer, zersetzt kohlensaure Alkalien, fällt Lösungen von Bleizucker schwach, von Bleiessig, Anderthalbchloreisen, salpetersaurem Quecksilberoxydul stark, von Kupfersalzen krystallisch, lässt Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, Sublimat, salpetersaurem Kalk, Chlorbarium und ebenso Kalkwasser unverändert. BLUMENAU (*Ann. Pharm.* 67, 119). Vielleicht harzige, inactive Camphersäure. GERHARDT (*Traité* 3, 701).

Eigenschaften. Weifse, rechtwinklig und geschoben vierseitige Blättchen, KOSEGARTEN, kleine, sechsseitige, federartig vereinigte Pyramiden. BUCHHOLZ. Zweigliedrig. Rhombische Säulen u, Figur 55, die stumpfe Kante abgestumpft durch l, an den Enden eine vierflächige Zuspitzung durch i und u (Figur 53). LAURENT. Schmilzt bei 62°,5, erstarrt beim Erkalten krystallisch, sublimirt bei höherer Temperatur, BRANDES, unter Wasserverlust, LAURENT, als Camphersäureanhydrid. BOUILLON. Rotationsvermögen 38°,873 rechts; schwächer nach dem Sättigen mit Natron, nimmt nach dem Zerlegen des Salzes mit Salzsäure wieder zu. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 28, 319). — In Essigsäure gelöste Camphersäure zeigt eine Rotationskraft von 38° r., in absolutem Weingeist gelöste von 38°,6 bis 38°,9 rechts. BIOT (*Compt. rend.* 35, 233; *Ann. Pharm.* 84, 160). — Geruchlos. BRANDES. — Riecht safranähnlich, KOSEGARTEN, auf 37° erhitzt, nach Campher und Fett und sauer, bei 100° sehr durchdringend. BRANDES. Schmeckt säuerlich bitter, KOSEGARTEN u. A., süfslich, kaum sauer. DÖRFFURT. Geht eingenommen unverändert in den Harn über. BERTAGNINI (*Cimento* 1, 363; *Ann. Pharm.* 97, 248). — Röthet Lackmus. KOSEGARTEN.

			BRANDES.	MALAGUTI.	LIEBIG.	LAURENT.
20 C	120	60	61,34	59,49	59,73	59,43
16 H	16	8	5,62	8,03	8,09	7,96
8 O	64	32	33,04	32,48	32,18	32,61
$C^{20}H^{16}O^8$	200	100	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* in einer Retorte in Wasser und sublimirendes Camphersäureanhydrid, wenig Kohle nihterlassend. LAURENT. Bräunt sich über ihren Schmelzpunct erhitzt unter Aufschäumen, gibt bei stärkerem Erhitzen, wenig Kohle hinterlassend, etwas saures brenzliches Wasser, brenzliches Oel und weifses, undurchsichtiges Sublimat von unveränderter Camphersäure, BUCHHOLZ, von veränderter, Lackmus nicht mehr röthender und in Wasser unlöslicher Camphersäure. BOUILLON. Die durch Schmelzen gebräunte Säure gesteht beim Erkalten zur braunen, durchsichtigen, nicht krystallischen, harzähnlichen Masse. BRANDES. Verflüchtigt sich auf glühende Kohlen geworfen, vollständig, einen dichten, gewürzhaft

riechenden Dampf verbreitend. BOUILLON. — 2. *Verbrennt* beim Erhitzen an der Luft mit heller Flamme, wenig Kohle lassend. BRANDES. — 3. Liefert bei wiederholtem Destilliren mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* Essigsäure. DÖRFFURT. — 4. Löst sich in kaltem *Vitriolöl*; aus der wasserhellen Lösung wird durch Wasserzusatz Camphersäureanhydrid gefällt; im Wasserbade auf 45° erhitzt, entwickelt die Lösung wenig, auf 60° erhitzt, mehr Kohlenoxydgas unter heftigem Aufbrausen und verwandelt sich in Campherschwefelsäure (VI, 732). — Löst sich in *rauchendem Vitriolöl* mit gelber bis brauner Farbe und bildet ebenfalls Campherschwefelsäure. WALTER. — Liefert beim Destilliren mit *Weingeist* und *Vitriolöl* Weincamphersäure, MALAGUTI, mit *Holzgeist* und *Vitriolöl* Methylcamphersäure. LOIR (*N. Ann. Chim. Phys.* 37, 196; *N. J. Pharm.* 22, 288). — 5. Zersetzt sich mit syrupdicker *Phosphorsäure* auf 195° erhitzt, unter Aufschäumen 1. in Kohlenoxyd, 2. in ein farbloses, bei 121° siedendes, angenehm und etwas terpenthinähnlich riechendes Oel von 0,793 spec. Gew. bei 25° und 4,29 Dampfdichte, der Formel $C^{18}H^{16}$ entsprechend und 3. in ein blassgelbes, bei 250° siedendes, angenehm gewürzhaft riechendes Oel von 0,889 spec. Gew. bei 21°, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist. GILLE (*Briefl. Mittheil.*). — 6. Gibt beim Destilliren mit *Fünffachchlorphosphor* Camphersäureanhydrid, Salzsäure und Chlorphosphorsäure. GERHARDT u. CHIOZZA (*Compt. rend.* 36, 1050; *Ann. Pharm.* 87, 290; *J. pr. Chem.* 59, 452; *Instit.* 1853, 253). — 7. *Kalium* und *Natrium* zersetzen weit über ihrem Schmelzpunct die Camphersäure ohne Lichtentwicklung, Alkali und Kohle hinterlassend. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 8. Liefert bei der trockenen Destillation ihres *Kalksalzes* Phoron (VI, 694) GERHARDT und LIES-BODART (*Compt. rend.* 29, 506; *Ann. Pharm.* 72, 293). — 9. Bildet als Natron- oder Kalisalz beim Destilliren mit gleichviel *Perchlorvinäther* (IV, 907) überdestillirendes Camphersäureanhydrid, Wasser, Anderthalbchlorkohlenstoff, Kohlensäure und brennbare Gase und lässt salzsaures und kohlensaures Alkali. MALAGUTI. — 10. Bildet mit *Glycerin* im verschlossenen Rohr längere Zeit auf 200° erhitzt Camphorin, das aus der erkalteten und mit überschüssigem wässrigen kohlensauren Kali versetzten Masse mit Aether ausgezogen werden kann und beim Verdunsten des Aethers als zähe, neutrale, in Aether lösliche Masse zurückbleibt, die durch Bleioxyd in Camphersäure und Glycerin zerlegt wird. BERTHELOT (*Compt. rend.* 37, 398; *N. J. Pharm.* 24, 266; *Ann. Pharm.* 88, 311).

Verbindungen. Mit Wasser. — *Wässrige Camphersäure.* — Camphersäure löst sich in 400 DÖRFFURT, 200 KOSEGARTEN, 100 BUCHHOLZ, 80 Th. *kaltem Wasser*, LAGRANGE, in 24 Th. DÖRFFURT, 12 KOSEGARTEN, 11 BUCHHOLZ, 10 Th. kochendem Wasser, BOUILLON. — Löst sich bei 12°,5 in 88,8 Th., bei 25° in 70 Th., bei 37°5 in 61,5 Th., bei 50° in 40,7 Th., bei 62°,5 in 23,4 Th., bei 82°,5 in 17,2 Th.; bei 90° in 8,9 Th. und bei 96°,25 in 8,6 Th. Wasser; die gesättigte Lösung lässt sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht über 96°,25 erhitzen. BRANDES.

Löst sich unverändert in *Salpetersäure*. LAURENT.

Camphersaure Salze, Camphorates. — Camphersäure bildet mit Basen *halbsaure (neutrale)*, $C^{20}H^{14}M^{2}O^{8}$ und *einfach-saure (saure)* Salze, $C^{20}H^{15}MO^{8}$; vorzugsweise sind die halbsauren Salze dar-

gestellt. — Die camphersauren Salze sind geruchlos, schmecken meistens bitterlich, geben beim Erhitzen unter Rücklassung von Kohlen brenzliches Oel (das Kalksalz Phoron, das Bleisalz Camphersäureanhydrid) und verbrennen an der Luft mit blauer, bisweilen rother Flamme. Sie werden durch Vitriolöl, Salz-, Salpeter- und Essigsäure zersetzt und sind nur wenig in Wasser löslich. Beim Kochen von Camphersäureanhydrid mit Salzbasen werden eigenthümliche, den camphersauern isomere Salze erhalten. Vergl. unten.

Camphersaures Ammoniak. — a. *Halb.* — Man leitet trocknes Ammoniakgas über Camphersäure, dann über das gebildete Salz bei 100° trockne Luft, um überschüssiges Ammoniak zu entfernen. Malaguti. Bildet beim Abdampfen seiner Lösung eine aus feinen Nadeln bestehende Salzhaut. Bouillon. Geruch- und geschmacklos. Malaguti. Schmeckt bitterlich, Bouillon. scharf salzig. Brandes. Reagirt schwach sauer. Schmilzt beim Erhitzen, unter Aufblähen Ammoniak entwickelnd und verflüchtigt sich theilweis unzersetzt, wenig Kohle hinterlassend, Bouillon, Brandes; liefert Wasser, Ammoniak und Camphersäureanhydrid. Laurent. Löst sich leicht in Wasser, Malaguti, in 100 Th. kaltem (in viel weniger, Brandes), in 3 Th. kochendem Wasser; die Lösung verliert beim Erhitzen Ammoniak. Bouillon. Löst sich in Weingeist. Bouillon.

			Malaguti.
2 NH^4O	52	22,22	22,34
$C^{20}H^{14}O^6$	182	77,78	77,66
$C^{20}H^{14}O^6,2NH^4O$	234	100,00	100,00

b. *Drei-Viertel.* — Durch Sättigen kochender wässriger Camphersäure mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak werden kleine, sehr weiſse, etwas über 100° schmelzende Säulen erhalten, die schwach säuerlich schmecken und Lackmus röthen. Löst sich leicht in kaltem Wasser. Verliert bei 100° getrocknet 19 Proc. Wasser. Malaguti. (18 At. HO=19,5 Proc.)

Bei 100° getrocknet.			Malaguti.
60 C	360	53,89	52,84
60 H	60	8,98	8,98
4 N	56	8,38	8,51
24 O	192	28,75	29,67
$3C^{20}H^{16}O^8+4NH^3$	668	100,00	100,00

Ist nach Gerhardt vielleicht einfach-camphersaures Ammoniak, $C^{20}NH^4H^{15}O^8$ (im krystallisirten Zustande 6 At. Wasser, Rechnung 19,9 Proc. Aq. haltend), was für das trockne Salz 55,3 Proc. C, 8,7 H und 6,6 N erfordert. (*Traité* 3,702).

Camphersaures Kali. — *Halb.* — Durch Neutralisiren wässriger Camphersäure mit Kali oder kohlensaurem Kali. — Kleine sechsseitige Säulen, Bouillon, Buchholz, büschelförmig vereinigte Nadeln Brandes. Mit Camphersäureanhydrid und Kali dargestellt breite perlglänzende Blätter. Malaguti. (VII,412 oben). Schmeckt schwach, salzig, gewürzhaft bitter. Schmilzt beim Erhitzen, bräunt sich und erhärtet bei stärkerem Erhitzen zu weiſser, scharf schmeckender Masse. Buchholz, Bouillon. — Löst sich in 100 Th. kaltem, in 4 Th. kochendem Wasser, auch in Weingeist, Buchholz, Bouillon; zerflieſst schon an

der Luft langsam und ist schon in sehr wenig Wasser löslich. BRANDES. Vielleicht ist das wenig in Wasser lösliche Salz einfach-saures, das leicht lösliche halb-saures camphersaures Kali. GERHARDT. (*Traité* 3, 703.)

			BRANDES.
2KO	94,4	34,1	32,5
$C^{20}H^{14}O^6$	182,0	65,9	
$C^{20}H^{14}K^2O^8$	276,4	100,0	

Camphersaures Natron. — *Halb.* — Man sättigt wässriges kohlensaures Natron kochend mit Camphersäure, verdampft die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in Weingeist, sammelt die aus der syrupdicken Lösung nach sehr langem Stehen sich ausscheidenden Krystalle und trocknet sie neben Vitriolöl. KEMPER (*Briefl. Mitth.*). — Wasserhelle undeutliche Krystalle. BOUILLON. Nadeln und blumenkohlartige Massen. BRANDES. Bläht sich beim Erhitzen auf, schmilzt, schwärzt sich, mit Rufs verbrennende Dämpfe entwickelnd. Zerfliefst an der Luft, BRANDES, KEMPER; löst sich in 200 Th. kaltem und 8 Th. kochendem Wasser, BOUILLON, in 80 Th. kaltem Weingeist. BRANDES.

			BRANDES.	KEMPER.
2 NaO	62	25,41	24,32	24,88
$C^{20}H^{14}O^6$	182	74,59		
$C^{20}H^{14}Na^2O^8$	244	100,00		

Camphersaurer Baryt. — *Halb.* — Durch Kochen von Camphersäure mit Barytwasser. — Dünne Blättchen oder Nadeln. Schmeckt säuerlich, bitter, BOUILLON, salzig, BRANDES. Verliert beim Erhitzen 11,87 Proc. Wasser. BRANDES, (6 At., Rechnung=12,5 Proc. Aq.) Löst sich in 1,8 Th. Wasser von 19°, in 600 Th. kochendem Wasser. BOUILLON.

Bei 100° getrocknet.			BRANDES.
2 BaO	153	45,67	42,66
$C^{20}H^{14}O^6$	182	54,33	
$C^{20}H^{14}Ba^2O^8$	335	100,00	

Camphersaurer Strontian. — Weifse, durchscheinende, krystallische Blättchen von bitterlich salzigem Geschmack, noch viel leichter als das Barytsalz in Wasser löslich. BRANDES.

Camphersaurer Kalk. — a. *Basisch?* — Weifse, nicht krystallische, schwach bittere, vollkommen neutrale Blätter, die an der Luft zerfallen, sich kaum in kaltem, in 200 Th. kochendem Wasser, nicht in Weingeist lösen, 43,6 Proc. CaO, (oder CaO,CO^2,?) 50 Camphersäure (hypoth. trock.?) und 7 Proc. Wasser halten. BOUILLON. — Die beiden ersten Bestimmungen lassen keine wahrscheinliche Berechnung zu, der Wassergehalt würde 2 At. für halb camphersauren Kalk entsprechen. Kr.

b. *Halb.* — 100 Th. Camphersäure lösen 56 Th. kohlensauren Kalk auf (2 At. CaO,CO^2=50 Th.) und liefern, selbst wenn mit Kalkwasser neutralisirt wird, das folgende Salz. BRANDES. Rhombische Säulen. BERNHARDI. Schmeckt schwach salzig, bitterlich, hinterher zusammenziehend, röthet Lackmus, wird beim Erhitzen unter Zischen undurchsichtig, bräunt sich und liefert Was-

ser und brenzliches Oel. BUCHHOLZ. Zersetzung bei der trocknen Destillation vergl. VII,411.

Trocken.			BRANDES.	Krystalle.			BRANDES.
2 CaO	56	23,53	20,24	2 CaO	56	14,67	14,54
$C^{20}H^{14}O^6$	182	76,47	79,76	$C^{20}H^{14}O^6$	182	47,64	47,96
				16 HO	144	37,69	37,50
$C^{20}H^{14}Ca^2O^8$	238	100,00	100,00	$C^{20}H^{14}Ca^2O^8$+16 At.	382	100,00	100,00

Camphersaure Bittererde. — *Halb.* — Durchscheinende, salzigbitter schmeckende Säulen, die 17 Proc. MgO ($C^{20}H^{14}Mg^2O^8$=18,0 Proc. MgO) halten, an der Luft feucht werden und sich in 6,5 Th. Wasser von 2°,5 lösen. BRANDES. — Erhitzt man Camphersäure mit Wasser und überschüssiger Magnesia alba, so werden beim Verdunsten des Filtrats unter anscheinend gleichen Umständen Krystalle von verschiedenem Wassergehalt erhalten, während ein anderer Theil des Salzes efflorescirt. — Die Krystalle verwittern an der Luft, verlieren unter 120° das Krystallwasser, ohne sich bei 200° weiter zu verändern. Die 15fach gewässerten lösen sich in 2,5 Th. Wasser bei 20°. KEMPER. (*Briefl. Mitth.*). — Camphersaure Bittererde löst sich in 54 Th. absolutem Weingeist von 3°,7, BRANDES, nicht in kaltem Weingeist, in heifsem unter Zersetzung. BOUILLON.

	Krystalle.		KEMPER. Mittel.
2 MgO	40	11,20	11,21
$C^{20}H^{14}O^6$	182	50,98	
15 HO	135	37,82	38,04
$C^{20}H^{14}Mg^2O^8$+15 HO	357	100,00	

	Krystalle.		KEMPER.
2 MgO	40	9,13	9,04
$C^{20}H^{14}O^6$	182	41,55	
24 HO	216	49,32	49,82
$C^{20}H^{14}Mg^2O^8$+24HO	438	100,00	

	Krystalle und efflorescirtes Salz.		KEMPER.	
2 MgO	40	8,60	8,58	8,91
$C^{20}H^{14}O^6$	182	39,14		
27 HO	243	52,26	52,48	53,58
$C^{20}H^{14}Mg^2O^8$+27HO	465	100,00		

b. *Einfach?* — Beim Erwärmen von wässriger halb-camphersaurer Bittererde mit der aus einem gleichen Theil derselben ausgeschiedenen Camphersäure und Erkälten der Lösung scheidet sich Camphersäure ab, ohne dass einfach-saures Salz erhalten wird. KEMPER.

Camphersaure Alaunerde. — Durch Kochen von Alaunerdehydrat mit Camphersäure und Wasser und Eindampfen der filtrirten Lösung. — Weifses, bitterlich, sauer und herbe schmeckendes, Lackmus röthendes, luftbeständiges Pulver, in 200 kaltem, in weniger heifsem Wasser, wenig in kaltem, leicht in heifsem Weingeist löslich. BOUILLON.

Camphersaures Uranoxyd. — Wässrige Uranoxydsalze fällen aus camphersaurem Kali gelblichen Niederschlag. BRANDES.

Camphersaures Manganoxydul. — Durch Kochen von kohlensaurem Manganoxydul mit Camphersäure und Wasser entsteht Lösung, die bei freiwilligem Verdunsten sehr leicht in Wasser lösliche Krystallblättchen lässt. BRANDES. Camphersaure Alkalien fällen Manganoxydulsalze nicht. BRANDES.

Camphersaures Zinkoxyd. — Durch Zersetzen wässriger camphersaurer Alkalien mit Zinksalzen. — Weifser Niederschlag. BRANDES.

Camphersaures Zinnoxydul. — Wird durch Zersetzen wässriger camphersaurer Alkalien mit Einfachchlorzinn als weifser Niederschlag erhalten. BRANDES. Wässrige halb-camphersaure Bittererde erzeugt mit Einfach-Chlorzinn anfangs verschwindenden, dann bleibenden Niederschlag. KEMPER.

Camphersaures Bleioxyd. — *Halb.* — Durch Fällen von wässrigem salpetersauren Bleioxyd mit camphersaurem Kali, BRANDES; von kochender wässriger Camphersäure mit Bleizucker und Auswaschen des entstehenden Niederschlags mit heifsem Wasser. LIEBIG. BOUCSEIN. — Weifser Niederschlag; in Wasser unlöslich. BRANDES.

Liefert bei trocknem Destilliren neben wenig Phoron Camphersäureanhydrid, durch ausgeschiedene Kohle grau oder schwarz gefärbtes Bleioxyd hinterlassend. BOUCSEIN (*N. Br. Arch.* 83, 277).

	Bei 100°		BOUCSEIN.
20 C	120	29,60	29,29
14 H	14	3,45	3,48
6 O	48	11,85	12,55
2 PbO	223,4	55,10	54,68
$C^{20}H^{14}O^6,2PbO$	405,4	100,00	100,00

Hält 54,5 Proc. Bleioxyd. BRANDES.

Camphersaures Eisenoxyd. — Durch Fällen wässriger Eisenoxydsalze mit wässrigen camphersauren Kali. — Hellbrauner, voluminöser in Wasser unlöslicher Niederschlag. BRANDES.

Camphersaure Bittererde fällt wässriges *salpetersaures Kobaltoxydul* nicht. KEMPER.

Camphersaures Nickeloxyd. — Durch Fällen wässriger Nickeloxydsalze mit wässrigem camphersauren Kali. — Grünweifser, in Wasser schwerlöslicher Niederschlag. BRANDES.

Camphersaures Kupferoxyd. — *Halb.* — Man fällt wässrigen Kupfervitriol mit camphersaurem Kali, BRANDES, mit halbcamphersaurem Ammoniak. MALAGUTI. — Hellgrüner Niederschlag, der vorsichtig erhitzt lasurblau, bei stärkerem Erhitzen dunkelgrün, dann weifs, plötzlich schwarz wird, mit hellen Flammen und Wachsgeruch verbrennt und Kupferoxyd lässt. Ist in Wasser fast unlöslich; bildet mit Ammoniak eine krystallische Verbindung. BRANDES.

			BRANDES.	MALAGUTI.
2 CuO	79,4	30,3	29,6	30,01
$C^{20}H^{14}O^6$	182,0	69,7		
$C^{20}H^{14}Cu^2O^8$	261,4	100,0		

Camphersaures Quecksilberoxydul. — *Halb?* — Durch Fällen von wässrigem salpetersauren Quecksilberoxydul mit camphersaurem Natron, BRANDES, mit camphersaurem Kali. HARFF. (*N. Br. Arch.* 5, 300). — Weifses, nach dem Trocknen grauweifses Pulver, BRANDES, schmeckt bitterlich. HARFF. Wird im Sonnenlicht grau. Sublimirt beim Erhitzen in einer Röhre nur zum kleinsten Theil unverändert, Kohle hinterlassend. Wird durch kaltes Vitriolöl nicht merklich verändert, durch heifses unter Abscheidung von Camphersäure zersetzt. Kali scheidet daraus schwarzes Quecksilberoxydul. HARFF. — Löst sich nicht in kaltem Wasser (fast unlöslich, BRANDES.) — Wird durch kochendes Wasser oder kalten Weingeist theilweis in Oxydsalz verwandelt. Verbindet sich mit Ammoniak zu basisch-camphersaurem Quecksilberoxydul-Ammoniak. Löst sich in 1666 Th. Aether. HARFF.

			HARFF.
2 Hg^2O	416	69,5	63,9
$C^{20}H^{14}O^6$	182	30,5	
$C^{20}H^{14}Hg^4O^8$?	598	100,0	

Basisch-camphersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak. — Man leitet Ammoniak zu in Wasser vertheiltem camphersauren Quecksilberoxydul. — Schwarzes, fast geschmackloses Pulver, das 81,76 Proc, Hg^2O enthält. Gibt feucht in der Hand gerieben Quecksilber. Lässt bei Glühen Kohle. Lässt beim Lösen in Salpetersäure weifses Pulver, in Eisessig Quecksilber zurück; entwickelt mit Kali erwärmt Ammoniak. — Unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether. HARFF.

Camphersaures Quecksilberoxyd. — *Halb?* — Durch Fällen von wässrigem salpetersauren Quecksilberoxyd mit camphersaurem Kali. — Weifser Niederschlag, der etwas bitterlich schmeckt. — Sublimirt beim Erhitzen in einer Röhre zum Theil unzersetzt, Kohle hinterlassend. Wird durch kaltes Vitriolöl nicht merklich verändert, durch heifses unter Abscheidung von Camphersäure, durch Kali unter Abscheidung von Quecksilberoxyd zersetzt. — Löst sich kaum in kaltem, leichter in kochendem Wasser; löst sich in Salpeter- und Salzsäure, verbindet sich mit Ammoniak zu basisch-camphersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak. Löst sich nicht in Weingeist, aber in 1666 Th. Aether. HARFF.

			HARFF.
2 HgO	216	54,2	48,8
$C^{20}H^{14}O^6$	182	45,8	
$C^{20}H^{14}Hg^2O^8$?	398	100,0	

Basisch-camphersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. — Man leitet Ammoniakgas zu in Wasser vertheiltem camphersauren Quecksilberoxyd. — Weifses, fast geschmackloses Pulver, das 70,0 Proc. HgO enthält und beim Glühen Kohle hinterlässt. Löst sich bis auf ein weifses Pulver in Salpetersäure; ebenso in Salzsäure. Färbt sich mit Kali gelb, unter Ammoniakentwicklung. — Unlöslich in Wasser und Weingeist löslich in 1000 Th. Aether. HARFF.

Camphersaures Silberoxyd. — *Halb.* — Durch Fällen von wässrigem salpetersauren Silberoxyd mit camphersaurem Kali, BRANDES, mit camphersaurem Ammoniak, LAURENT, erhalten, weifser Niederschlag, BRANDES, electrisch. LAURENT. — Wird am *Licht* bläulich. Schmilzt beim Erhitzen und verbrennt, Silber hinterlassend. BRANDES.

			Brandes.	Laurent.
2AgO	232	56,0	55,1	55,4
$C^{20}H^{14}O^{6}$	182	44,0		
$C^{20}H^{14}Ag^{2}O^{8}$	414	100,0		

Camphersaures Platinoxyd. — Wässriges camphersaures Natron gibt mit Chlorplatin weifsen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag. Brandes. Camphersaure Magnesia fällt Zweifach-Chlorplatin nicht. Kemper.

Camphersäure löst sich in *Weingeist, Aether, flüchtigen* und *fetten Oelen.* — Löst sich in $^1/_2$ Th. kochendem, in 1 Th. kaltem Weingeist, Buchholz; bei 8°,7 in 0,94 Th. Weingeist, bei 12°,5 in 0,89 Th., bei 25° in 0,79 Th., bei 37°,5 in 0,59 Th., bei 62°,5 in 0,68 Th. Weingeist. Brandes.

Anhang zu Camphersäure.

Isomere Modificationen der Camphersäure.

1. *Links-Camphersäure.* — Wird aus Links-Campher von *Matricaria Parthenium L.* (VII, 325) durch Kochen mit Salpetersäure wie die gewöhnliche Camphersäure aus gemeinem Campher erhalten. — Die erhaltene Camphersäure besitzt ebenso starkes Rotationsvermögen nach links, wie gewöhnliche Camphersäure nach rechts, mit welcher sie sonst in allen Eigenschaften übereinkommt. Chautard.

2. *Paracamphersäure.* Acide racémique camphorique. — Beim Verdunsten der mit einander gemischten wässrigen Lösungen von gleichviel gemeiner Camphersäure und Linkscamphersäure werden Krystalle ohne Rotationsvermögen erhalten, die übrigens mit Camphersäure übereinkommen. Chautard.

Methylcamphersäure.



$$C^{22}H^{18}O^{8} = C^{2}H^{4}O^{2},C^{20}H^{14}O^{6}.$$

Loir. (1853). *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 196; *N. J. Pharm.* 22, 288; *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 483.

Methylencamphersäure, Camphermethylensäure, Acide camphomethylique. Acide méthyl-camphorique.

Bildung und Darstellung. Man destillirt 2 Th. Camphersäure mit 4 Th. Holzgeist und 1 Th. Vitriolöl, cohobirt das Destillat zweimal über den Rückstand, mischt die weingeistige Lösung des zähflüssigen, braunen Destillats mit Wasser und lässt das dadurch sich ausscheidende zähe Oel nach dem Waschen mit Wasser an der Luft oder unter Wasser stehen, bis es krystallisch erstarrt ist. Die gesammelten, zwischen Fliesspapier gepressten Krystallmassen kocht man mit Wasser, stellt hin, bis sie wieder krystallisch erstarrt sind, sammelt und trocknet die Krystalle über Vitriolöl.

Eigenschaften. Rhombische Säulen des zweigliedrigen Systems mit Abstumpfung der scharfen Seitenkante und vierflächiger Zuspitzung durch das Rhombenoctaeder. Fig. 67 ohne p. — u : u = 106°30';

u : t = 126°45′; α : u = 135°50′; α : t = 115°25′; α : α über der stumpfen Seitenkante der rhombischen Säule = 129°10′; α : α über der spitzen Seitenkante der rhombischen Säule = 109°50′. — Bei raschem Verdunsten der ätherischen Lösung bilden sich die Krystalle hemiedrisch aus, es erscheinen dann nur die Flächen α und t der Fig. 72 und die Krystalle bekommen durch Vorherrschen von t das Ansehen 4seitiger Tafeln. Spaltbar senkrecht gegen t

Schmelzpunkt 68°; Rotationsvermögen 51°,4 rechts. Röthet in weingeistiger Lösung Lackmus.

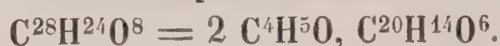
			Loir.
22 C	132	61,60	61,37
18 H	18	8,41	8,48
8 O	64	29,99	30,15
$C^2H^4O^2, C^{20}H^{14}O^6$	214	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bildet beim *Erhitzen* ohne Gewichtsverlust ein zähflüssiges, erst nach einigen Stunden beim Erkalten undurchsichtig werdendes Oel; zerlegt sich über den Schmelzpunkt erhitzt in Camphersäureanhydrid, wenig zähe Flüssigkeit (vielleicht Campherformester) und wenig Kohle. — 2. Brennt beim *Entzünden* mit leuchtender rufsender Flamme. — 3. Wird beim Destilliren mit *Kalihydrat* in camphersaures Kali und Holzgeist zerlegt.

Verbindungen. Methylcamphersäure löst sich wenig in *Wasser*. — Wässrige oder weingeistige Methylcamphersäure wird durch *Kalkwasser* und gelöste *Barytsalze* nicht verändert, durch *Barytwasser* getrübt, aber durch wenig Salpetersäure wieder klar; sie gibt mit wässrigem *Bleizucker* weifsen, krystallischen, im überschüssigen Fällungsmittel löslichen, mit *essigsaurem Kupferoxyd* krystallischen grünlichen Niederschlag, wird durch *salpetersaures Silberoxyd* wenig getrübt, aber reducirt *Silberoxyd*.

Methylcamphersäure löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether* oder *Chloroform* und krystallisirt beim Verdunsten der Lösungsmittel.

Camphervinester.



$$C^{28}H^{24}O^8 = 2\ C^4H^5O, C^{20}H^{14}O^6.$$

Malaguti. (1837). *Ann. Chim. Phys.* 64, 152; *J. pr. Chem.* 11, 294; *Ann. Pharm.* 22, 32; Ausz. *J. Pharm.* 23, 75 und 513; *Repert.* 61, 123.

Camphernaphtha, camphersaures Aethyloxyd, Camphorate d'éthyle, Ether camphorique.

Bildung und Darstellung. Man unterwirft Weincamphersäure der trocknen Destillation, löst das krystallisch erstarrende Destillat in heifsem Weingeist, lässt aus der Lösung Camphersäureanhydrid auskrystallisiren und fällt die Mutterlauge mit Wasser. Das sich abscheidende und allmählich dicker werdende Oel kocht man mit schwachem wässrigen Kali, wäscht es mit Wasser, trocknet im Vacuum, destillirt es für sich, wäscht das Destillat nochmals mit Wasser und trocknet es wieder im Vacuum.

Eigenschaften. Bernsteingelbes Oel von 1,029 spec. Gew. bei 16° und 285—287° Siedpunct. Riecht stark und unangenehm, schmeckt bitter, sehr unangenehm. Neutral.

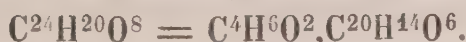
			MALAGUTI.
28 C	168	65,6	64,1
24 H	24	8,9	9,4
8 O	64	25,5	26,5
$2\,C^4H^5O,C^{20}H^{14}O^6$	256	100,0	100,0

Zersetzungen. 1. Bräunt sich beim *Erhitzen* über seinen Siedpunct, schwarzen Rückstand lassend, gibt aber doch reinen Camphervinester als Destillat. — 2. Wird nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber nach dem Erhitzen durch flammende Körper entzündet und *brennt* mit weifser, ruhiger, stark rufsender Flamme. — 3. Färbt sich mit trocknem *Chlorgas* gelb, unter Erwärmen, Volumvermehrung und Salzsäureentwicklung Campher-Chlorvinester bildend. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 70, 360). Es bildet sich zugleich Essigsäure. — 4. Löst sich in heifsem *Vitriolöl* ohne schweflige Säure zu entwickeln, scheidet sich aber auf Wasserzusatz nicht aus und die Lösung riecht nach Lavendelöl. — 5. Wird durch *Salpetersäure* und *Salzsäure* selbst in der Hitze nicht zersetzt. — 6. Bildet erst nach sehr langem Kochen mit concentrirtem wässrigen *Kali* camphersaures Kali und Weingeist. — 7. Wird durch *Ammoniakgas* nicht zersetzt.

Verbindungen. Unlöslich in *Wasser*. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* und wird durch Wasser unverändert gefällt. — Löst *Iod*, das sich nur theilweis ohne Zersetzung des Campbervinesters daraus durch Erwärmen entfernen lässt; löst *Brom*, das beim Erhitzen vollständig wieder ausgetrieben wird.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*. MALAGUTI.

Weincamphersäure.



$$C^{24}H^{20}O^8 = C^4H^6O^2,C^{20}H^{14}O^6.$$

MALAGUTI. (1837). *Ann. Chim. Phys.* 64, 152; *J. pr. Chem.* 11, 294; *Ann. Pharm.* 22, 45; Ausz. *J. Pharm.* 23, 75 und 513; *Repert.* 61, 123.

Campheraéthylsäure, Aéthylcamphersäure, Acide camphovinique, Acide camphoéthylique, Acide éthyl-camphorique.

Bildung u. Darstellung. Man destillirt 2 Th. Camphersäure oder Camphersäureanhydrid mit 4 Th. absolutem Weingeist und 1 Th. Vitriolöl, cohobirt das etwa die Hälfte der Mischung betragende Destillat und mischt den in der Retorte bleibenden Rückstand mit Wasser. Man wäscht das sich abscheidende Oel mit Wasser, löst es in wässrigem Kali, fällt es durch Salzsäure, löst es nach dem Waschen mit Wasser in Weingeist, lässt diese Lösung verdunsten und trocknet den Rückstand bei 130°.

Eigenschaften. Wasserhelle, syrupdicke Flüssigkeit von 1,095 spec. Gew. bei 20°,5. Beginnt bei 196° zu sieden, doch steigt der Siedpunckt bald wegen Zersetzung. Riecht schwach eigenthümlich, unangenehm bitter, aber nicht sauer; röthet Lackmus erst nach einiger Zeit.

			Malaguti.
24 C	144	63,15	62,55
20 H	20	8,77	8,87
8 O	64	28,08	28,58
$C^4H^6O^2,C^{20}H^{14}O^6$	228	100,00	100,00

Weincamphersäure zerfällt beim *Erhitzen* in Camphersäureanhydrid, Camphervinester, Wasser, wenig Weingeist und Kohlenwasserstoffgas, sie liefert längere Zeit mit *Wasser* in Berührung oder beim Kochen damit Camphersäure und Camphervinester und zerfällt bei längerem Kochen mit wässrigem *Alkali* in camphersaures Alkali und Camphervinester.

Verbindungen. Weincamphersäure verbindet sich mit den Salzbasen zu weincamphersauren Salzen. Sie löst sich in wässrigen *Alkalien* und wird durch Säuren wieder gefällt. Die Verbindungen mit *Kalk*, *Baryt*, *Strontian*, *Bittererde*, und *Manganoxydul* sind in Wasser löslich, diejenigen mit *Thonerde*, und den Oxyden des *Eisens*, *Zinks*, *Bleis*, *Kupfers* und *Quecksilbers* sind unlöslich oder schwerlöslich in Wasser.

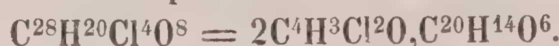
Weincamphersaures Ammoniak. — Man sättigt weingeistige Weincamphersäure nicht ganz mit Ammoniak, scheidet durch Wasserzusatz den nicht neutralisirten Theil der Säure ab und verdunstet das Filtrat. — Reagirt alkalisch, ohne freies Ammoniak zu enthalten.

Weincamphersaures Silberoxyd. — Man fällt wässriges weincamphersaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd und trocknet den Niederschlag bei 100°. Schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt, entwickelt angenehm riechenden Rauch und lässt 31,9 Proc. Silber. ($C^{24}H^{19}AgO^8$ = 32,2 Proc. Ag.)

Weincamphersaures Kupferoxyd. — Durch Zersetzung von weincamphersaurem Ammoniak mit Kupfervitriol wird anderthalbbasisches Salz mit 4 At. Wasser erhalten.

Weincamphersäure löst sich wenig in *Weingeist* und *Aether*. Malaguti.

Campher-Chlorvinester.



$C^{28}H^{20}Cl^4O^8 = 2C^4H^3Cl^2O,C^{20}H^{14}O^6$.

Malaguti. (1839.) *Ann. Chim. Phys.* 70, 360; *J. pr. Chem.* 18, 45; *Ann. Pharm.* 32, 33; *N. Br. Arch.* 12, 150; *Repert.* 70, 134.

Chlorcamphernaphtha, *Éther camphorique chloruré*, *Camphorate d'éthyle bichloré. Vergl.* IV, 186.

Darstellung. Man sättigt Camphervinester mit trocknem Chlor, entfernt den Ueberschuss durch Erwärmen der gelben Flüssigkeit, wäscht die erkaltete dickliche Masse zuerst mit schwachem wässrigen Kali, dann wiederholt mit schwachem Weingeist, löst sie in absolutem Weingeist und verdunstet die Lösung im Vacuum.

Eigenschaften. Wasserhelles, dickflüssiges Oel von 1,386 spec. Gew. bei 14°. Riecht angenehm, schmeckt stark und anhaltend bitter. Neutral.

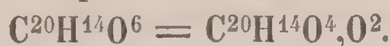
			Malaguti.
28 C	168	42,6	42,1
20 H	20	5,1	5,4
4 Cl	142	36,0	35,3
8 O	64	16,3	17,2
$C^4H^3Cl^2O,C^{20}H^{14}O^6$	394	100,0	100,0

Zersetzungen. 1. Wird beim *Erwärmen* dünnflüssig und zersetzt sich dann. — 2. Wird durch *wässriges Kali* nicht oder sehr langsam zersetzt, durch *weingeistiges Kali* in camphersaures, essigsaures Kali und Chlorkalium verwandelt. ($C^{28}H^{20}Cl^4O^8 + 8KO,HO = C^{20}H^{14}K^2O^8 + 2\ C^4H^3KO^4 + 4KCl + 8HO$).

Verbindungen. Löst sich in 8 Th. *Weingeist* und in ebensoviel *Aether*. MALAGUTI.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{14}O^4$.

Camphersäureanhydrid.



$$C^{20}H^{14}O^6 = C^{20}H^{14}O^4,O^2.$$

BOUILLON-LAGRANGE. (1799). *Ann. Chim.* 23, 153; *Crell. Ann.* 1799, 2, 221.
LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 63, 207; *Ann. Pharm.* 22, 135; *Ann. Pharm.* 22, 41; Ausz. *J. Pharm.* 23, 513.
MALAGUTI. *Ann. Chim. Phys.* 64, 152; *J. pr. Chem.* 11, 294; *Ann. Pharm.* 22, 41; *J. Chim. méd.* 13, 107.

Wasserfreie oder trockne Camphersäure. Acide camphorique anhydre. Anhydride camphorique. Oxyde de camphèse. LAURENT.

Bildung. 1. Beim Erhitzen der Camphersäure. BOUILLON, LAURENT. Auch der Weincamphersäure, MALAGUTI, der Methylcamphersäure, LOIR (*N. Ann. Chim. Phys.* 37, 196), der Campheranilsäure, LAURENT u. GERHARDT. (*N. Ann. Chim. Phys.* 24, 191), des camphersauren Bleioxyds, BOUCSEIN (*N. Br. Arch.* 83, 277), der camphersauren Alkalien mit gleichviel Perchlorvinaether, MALAGUTI (*Compt. rend.* 41, 625; *J. pr. Chem.* 67. 277; *Chem. Centr.* 1855, 874). — 2. Beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Camphersäure. GERHARDT u. CHIOZZA (*Compt. rend.* 36, 1050; *Ann. Pharm.* 87, 290; *J. pr. Chem.* 59, 452). — 3. Beim Lösen von Camphersäure in Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser. WALTER (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 177).

Darstellung. 1. Man destillirt Camphersäure für sich und sammelt das im Halse der Retorte sich ansetzende weifse Sublimat. BOUILLON-LAGRANGE. — 2. Man destillirt Weincamphersäure, löst das erstarrende Destillat in kochendem Weingeist, trennt die nach dem Erkalten und weiterem Eindampfen der Lösung sich ausscheidenden Krystalle des Camphersäureanhydrids von in der Mutterlauge gelöst bleibendem Camphervinester und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Weingeist. MALAGUTI.

Eigenschaften. Lange weifse Säulen. MALAGUTI. — Krystallisirt aus Weingeist in langen, graden, sechsseitigen, sehr platten Säulen mit rhombischer Basis und breiten Flächen auf den beiden stumpfen senkrechten Seitenkanten, ihre Endflächen sind durch 4 Zuspitzungsflächen ersetzt, von denen 2 rhombische auf den spitzen senkrechten Seitenkanten und 2 dreieckige auf den beiden senkrechten Flächen aufsitzen, welche die stumpfen Seitenkanten der Säulen ersetzen. LAURENT. — Spec. Gew. 1,194 bei 20°,5; beginnt bei 130° in langen Nadeln zu sublimiren, schmilzt bei 217°, MALAGUTI, bei etwa 220°, BOUCSEIN, destillirt bei 270° vollständig über. — Anfangs geschmacklos, nach einiger Zeit Reiz im Schlunde verursachend. Neutral; zeigt sich beim Reiben electrisch. MALAGUTI.

			MALAGUTI.	LIEBIG.	LAURENT.	WALTER.	BOUCSEIN.
20 C	120	65,93	66,24	65,71	64,87	65,55	65,70
14 H	14	7,69	7,90	7,85	7,87	7,91	7,76
6 O	48	26,38	25,86	26,44	27,26	26,54	26,54
$C^{20}H^{14}O^6$	182	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

LIEBIG's Analyse: *Ann. Pharm.* 22, 50.

Zersetzungen. 1. Die farblose Lösung des Camphersäureanhydrids in kaltem *Vitriolöl* entwickelt beim Erhitzen auf 45 — 50°, reichlicher auf 60°, Kohlenoxydgas und bildet Campherschwefelsäure. (VI,732). WALTER (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 177). In wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure löst sich Camphersäure unter Entwicklung von schwefliger Säure mit dunkler Farbe. — Liefert mit *Vitriolöl* und *absolutem Weingeist* destillirt Weincamphersäure. MALAGUTI. — 2. Entwickelt mit *wasserfreier Phosphorsäure* vorsichtig destillirt ein aus 1 Maafs Kohlensäure und 4 Maafs Kohlenoxyd bestehendes Gasgemenge, liefert gelblich gefärbtes, durchdringend, nicht unangenehm riechendes Oel, welches dem Terpenthinöl oder der Naphta isomer ist (88,30 Proc. C, 11,27 Proc. H) und hinterlässt schwarzen, sauren Rückstand. WALTER (*Ann. Chim. Phys.* 75, 212). — 3. Weingeistiges Camphersäureanhydrid bildet kochend heifs mit *Ammoniakgas* (auch mit wässrigem oder zweifach-kohlensaurem Ammoniak, MALAGUTI) gesättigt camphoraminsaures Ammoniak (MALAGUTI's neutrales camphersaures Ammoniak), LAURENT (*Compt. chim.* 1845, 141; *Ann. Pharm.* 60, 326), und wahrscheinlich auch Camphoramid. LAURENT. (*Rev. scient.* 10, 123; *J. pr. Chem.* 27, 314). — 4. Wird nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen mit *Anilin* zu Camphoranilsäure und Camphoranil. LAURENT u. GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 24, 191).

Verbindungen. Camphersäureanhydrid löst sich wenig in *kaltem*, etwas mehr, MALAGUTI, doch schwierig in *kochendem Wasser* und verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Camphersäure. LAURENT. BOUCSEIN. Auch nach 2stündigem Kochen scheidet sich aus der heifsen wässrigen Lösung beim Erkalten unverändertes Camphersäureanhydrid aus. MALAGUTI.

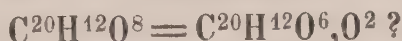
Verschluckt in der Kälte kein *Ammoniak*. MALAGUTI, LAURENT. (*Compt. chim.* 1845, 141). — Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über schmelzendes Camphersäureanhydrid destillirt gelbliche, beim Erkalten durchsichtig erstarrende, leicht in Weingeist und Wasser lösliche, beim Kochen mit wässrigem Kali kein Ammoniak entwickelnde Masse über. MALAGUTI.

Salze des Camphersäureanhydrids. — Weingeistiges Camphersäureanhydrid fällt die Metallsalze nicht. BOUCSEIN. — Camphersäureanhydrid scheint mit Basen eigenthümliche Salze bilden zu können, LAURENT (*Compt. chim.* 1845, 141), es verbindet sich erst mit Wasser und bildet dann mit den Basen Salze, welche mit den gewöhnlichen camphersauren Salzen gleiche Zusammensetzung zeigen, aber von ihnen verschiedene Eigenschaften besitzen. Aus diesen Salzen lässt sich kein Anhydrid, sondern nur Camphersäure abscheiden. MALAGUTI. — Camphersäureanhydrid mit wässrigem *Kali* gekocht, bildet camphersaures Kali, das nicht wie gewöhnliches camphersaures Kali in Nadeln, sondern in breiten, perlglänzenden Blättern krystallisirt. MALAGUTI. — Die bei längerem Kochen von Camphersäureanhydrid mit *Kalkmilch* entstehende Lösung scheidet beim Abdampfen Häute ab, die sich nur bei längerem Kochen mit Wasser auflösen und aus deren Lösung Weingeist kleine weifse Nadeln fällt, die 14 Proc. Ca enthalten, etwa der Formel $C^{20}H^{27}Ca^{3}O^{14}$ (Rechnung = 13,67 Proc. Ca, entsprechend. LAURENT (*Compt. chim.* 1845, 141; *Ann. Pharm.* 60, 330). — Das in Wasser gelöste Kalisalz fällt aus wässrigem *Kupfervitriol* einen Niederschlag, der 30,14 Proc. Kupferoxyd enthält. — Wässriges Camphersäureanhydrid wird durch wässrigen *Bleizucker* nicht gefällt. MALAGUTI.

Camphersäureanhydrid löst sich in kaltem, reichlich in kochendem *Weingeist*, MALAGUTI, weniger leicht als Camphersäure. LAURENT. — Löst sich in kaltem *Aether* noch leichter als in Weingeist. MALAGUTI.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{12}O^6$.

Cantharidin.



$$C^{20}H^{12}O^8 = C^{20}H^{12}O^6,O^2\ ?$$

ROBIQUET (1812). *Ann. Chim.* 76, 302; *Schw.* 4, 198. — *J. Pharm.* 14, 363. — *J. Pharm.* 21, 123.
THIÉRRY. *J. Pharm.* 21, 44; *Ann. Pharm.* 15, 315; *J. chim. méd.* 11, 139; *J. pr. Chem.* 8, 54.
REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 68, 159; *Ann. Pharm.* 29, 314; *J. pr. Chem.* 16, 316;
LAVINI u. SOBRERO. *N. J. Pharm.* 7, 467; Ausz *Repert.* 100, 562.
W. PROCTER jun. *Pharm. Journ. and Transact.* 12, 287; *Viertelj. pr. Pharm.* 2, 322.

Cantharidencampher, blasenziehendes Princip der Canthariden. — Von ROBIQUET 1812 entdeckt.

Vorkommen. In spanischen Fliegen, den Canthariden (*Lytta vesicatoria, Fabric.*); in *Lytta vittata*, DANA (*Schw.* 30, 247); *Mylabris Cichorii*, BRETONNEAU (*J. Pharm.* 14, 67), in *Meloë violaceus, M. autumnalis, M. fucia, M. punctata, M. variegatus, M. scabrosus, M. majalis*; LAVINI u. SOBRERO.

Darstellung. Aus *Canthariden* oder *Mylabris Cichorii*, welche beide etwa 0,4 Proc. Cantharidin enthalten, WARNER (*Viertelj. pr. Pharm.* 6, 86), leichter aus letzteren, da diese weniger Oel enthalten. ROBIQUET. — 1. Man verdampft wässrigen Cantharidenauszug zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit starkem heifsen Weingeist, dampft die Lösung zum Extract ein, zieht dieses mit warmem Aether aus und lässt den Auszug an der Luft verdunsten. Dem Rückstande entzieht man durch kalten Weingeist eine gelbe Materie und trocknet das zurückbleibende Cantharidin. ROBIQUET. — LAVINI u. SOBRERO kochen Meloepulver mit Wasser, verdunsten den Absud, ziehen den Rückstand mit warmem Aether aus und lassen freiwillig verdunsten. — Directes Ausziehen mit Weingeist liefert sehr ölreichen Auszug, aus dem sich kein Cantharidin abscheiden lässt. LAVINI u. SOBRERO. — 2. Man erschöpft Cantharidenpulver im Verdrängungsapparate mit Aether, den man sehr langsam hindurchfliefsen lässt, fängt das zuerst hindurchfliefsende, fast reine Oel für sich auf und verarbeitet erst die folgenden Tincturen auf Cantharidin, durch Abdestilliren des Aethers und Reinigen der aus dem Rückstande anschiefsenden Krystalle durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Weingeist. ROBIQUET. THIERRY wendet auch Aetherweingeist von 0,82 oder Weingeist von 0,85 spec. Gew. an und macerirt das Cantharidenpulver vor dem Ausziehen im Verdrängungsapparate erst einige Tage damit. Er destillirt aus den Auszügen Aether und Weingeist ab, hebt vom Rückstande das Oel ab, und gewinnt das Cantharidin aus der wässrigen Lösung durch Krystallisiren, Auspressen und Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle.

Eigenschaften. Farblose, rechtwinklich vierseitige Säulen des zweigliedrigen Systems, mit vierflächiger, auf die Flächen aufgesetzter Zuspitzung. Flächen p, m, i und u der Fig. 53. — i : i = 117°30′; i : p = 121°15′; u : u = 123°28′; u : m = 118°15′; i : u = 138°55′. Krystalle durch Vorherrschen von p oder m tafelartig. Spaltbar nach p und m. MARIGNAC.

(*Recherches sur les formes cryst.* Genf 1855.) Rhombische Säulen oder glimmerartige Blättchen. ROBIQUET. THIERRY. Gewöhnlich 4seitige, flache Säulen, die treppenförmig durch Einrisse erscheinen. Scheidet sich aus Aether oder Essigsäure in flachen, schief 4seitigen, 2flächig zugespitzten Säulen des rectangulären Systems. PROCTER. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen, nicht merklich im Röhrchen bei 104°, bei 121° langsam, wenig rascher bei 182°, schmilzt bei 205° bis 210° (bei 210° ROBIQUET und A.) und verdampft dann rasch in weifsen Nebeln, die sich in feinen Nadeln, ROBIQUET und A., in rectangulären, zuweilen irisirenden Säulen von grofsem Glanze verdichten. PROCTER. — Geruchlos. Neutral. Sinkt in Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. unter. PROCTER. Erzeugt schon in äufserst kleiner Menge auf der Haut Blasen, ROBIQUET und A., nicht für sich im trocknen Zustande, aber rasch mit etwas Oel befeuchtet. PROCTER.

			REGNAULT.	LAVINI u. SOBRERO.
20 C	120	61,22	60,36	61,17
12 H	12	6,12	6,22	6,30
8 O	64	32,66	33,42	32,53
$C^{20}H^{12}O^{8}$	196	100,00	100,00	100,00

Nach den meisten Autoren = $C^{10}H^{6}O^{4}$, von Gmelin für die Verbindungen mit 20 At. C. bestimmt. KR. — Isomer mit Pikrotoxin.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* beim Erhitzen auf Platinblech mit weifser Flamme, wenig leicht verbrennliche Kohle hinterlassend. LAVINI u. SOBRERO. — 2. Erhitzt man Cantharidin mit Vitriolöl befeuchtet auf einem Uhrglase zum beginnenden Sieden, so entsteht auf Zusatz von *chromsaurem Kali* lebhaftes Aufbrausen und prächtig grüne Masse, nach einigen Stunden Lösung, die endlich trübe blattgrün wird. EBOLI (*Messagero de Lima; N. Br. Arch.* 87, 187).

Verbindungen. Cantharidin löst sich nicht in kaltem oder kochendem *Wasser*. Es wird durch Gegenwart einer gelben Materie der Canthariden in Wasser löslich, daher heifses Wasser aus diesen alles Cantharidin auszieht. ROBIQUET und A. — Löst sich in heifsem *Vitriolöl* ohne Färbung, durch Wasser fällbar. — Löst sich kaum in kalter *Salzsäure* von 1,18 spec. Gew., kaum in kalter *Phosphorsäure*, wenig mehr in der Hitze. — Löst sich reichlich in kochender *Salpetersäure*, kaum in heifser *Ameisensäure*, wenig in kalter, leichter in heifser *Essigsäure* von 1,041 spec. Gew., 40 Th. Eisessig lösen beim Erhitzen 1 Th. Cantharidin völlig. Nach ROBIQUET unlöslich in Eisessig. Aus allen diesen Flüssigkeiten krystallisirt das Cantharidin beim Erkalten. PROCTER u. A.

Löst sich nicht in wässrigem *Ammoniak*, THIERRY, wenig in erwärmtem. PROCTER. — Löst sich in *Kali-* und *Natronlauge*, durch Essigsäure fällbar. THIERRY.

Löst sich wenig in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen in *Weingeist*, *Essigäther*, weniger in *Holzgeist*, mehr in *Aether* (in 34 Th. kaltem Aether, WARNER), am besten in *Aceton* und *Chloroform*, welches leztere Cantharidin den wässrigen Lösungen entzieht. — Löst sich in (70 Th. PROCTER, 63 Th. WARNER) heifsem *Terpenthinöl*, in *Zimmtöl*, *Nelkenöl* und *Sassafrasöl*, in *Mandelöl*, *Baumöl*, *Schmalz* und krystallisirt beim Erkalten. THIERRY u. A. Aus Cantharidin ziehen Eis-

essig, Terpenthinöl oder Olivenöl das Cantharidin, aber nur letzteres behält beim Erkalten reichlich davon gelöst. Procter.

Anhang zu Cantharidin.

Flüchtige Schärfen.

Die reizenden Wirkungen einiger Pflanzen auf die Sinnesorgane sind höchst wahrscheinlich durch darin enthaltene, aber bisher nicht abscheidbare Stoffe bedingt, welche vielleicht den flüchtigen Oelen oder Campherarten angehören. Sie wurden zuerst von Gren (*Syst. Handb. d. Chem.* 1794, 2, 229) in einigen Pflanzen als besondere Materien (*Principia acra plantarum*) unterschieden, sind sehr flüchtig, gehen beim Trocknen der Pflanzen verloren, beim Destilliren der Pflanzen mit Wasser meistens in das Destillat über, dem sie reizenden brennenden Geschmack ertheilen, oder sie werden schon beim Destilliren der Pflanzen zersetzt. Sie sind oft in den weingeistigen Auszügen der Pflanzen enthalten und bedingen deren reizende Wirkungen auf die Sinnesorgane; sie zeichnen sich vorzüglich durch ihre leichte Zerstörbarkeit aus. Die wichtigsten dieser flüchtigen Schärfen sind folgende:

Flüchtige Schärfe im Aconitum napellus. Braconnot (*Ann. Chim. Phys* 6, 139). Geiger (*Mag. Pharm.* 34, 62). In den Blättern vor dem Blühen, in den Samen nach dem Blühen der Pflanze, hängt in den Blättern dem Chlorophyll an. Lässt sich durch wiederholtes Auspressen der Pflanze mit Wasser dieser nicht vollständig entziehen, dagegen völlig mit Weingeist. Das frische Kraut liefert beim Destilliren mit Wasser im Chlorcalciumbade unter Verbreitung eines eigenthümlichen, die Augen reizenden, nicht sehr scharfen und bald verschwindenden Geruchs nur zuerst ein sehr scharf schmeckendes und riechendes Destillat, während der Rückstand alle Schärfe verloren hat. Beim Rectificiren verliert das Destillat immer mehr seine Schärfe, die schon bei 100° zerstört wird.

Flüchtige Schärfe im Arum dracunculus, Landerer (*Repert.* 57, 199), findet sich in den frischen Wurzeln, in dem innen blau gefärbten Theil der Blüthe, vorzüglich aber im Kolben. Die frischen, brennend scharf schmeckenden Wurzeln verlieren den Geschmack beim Kochen und Rösten; die zerquetschten Kolben röthen beim Einreiben die Haut, ohne jedoch Blasen zu erzeugen, geben beim Destilliren mit Wasser scharfes, die Augen zu Thränen reizendes, fade krautartig schmeckendes Wasser; frische Kolben und die blaugefärbten Blüthentheile geben nach der Digestion mit Weingeist sehr scharf schmeckenden Auszug, von dem beim Destilliren das flüchtigste Destillat auf die Haut gebracht Röthe und Brennen erzeugt, der minder flüchtige Rückstand aber aufser Wachs und blauem Farbstoff ein scharf schmeckendes, in Aether und flüchtigen Oelen lösliches Harz enthält.

Flüchtige Schärfe im Arum maculatum. Steudel (*Diss. inaug. de acred. novell. veget. Tubing.* 1805), I. Dulong (*J. Pharm.* 12, 156; *Taschb.* 1827, 65.). In den frischen Wurzeln, welche scharf und stechend schmecken, wenn man sie beim Kauen gegen die Mundwandungen drückt; sie schmecken sonst nur wenig brennend, ihr Saft fast gar nicht, geben beim Destilliren kein scharf, aber fade schmeckendes, brenzlich riechendes, neutrales Destillat, mit Wasser, Weingeist, Essig und Baumöl nicht scharfe Auszüge, verlieren aber dennoch ihre Schärfe, die dabei gänzlich zerstört wird.

Flüchtige Schärfe in Clematis viticella. — Die frische Pflanze liefert beim Destilliren mit Wasser wenig gelbes, auf dem Wasser schwimmendes, brennend schmeckendes Oel.

Flüchtige Schärfe in Clematis flammula. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 6, 134). Die frische Pflanze liefert ein wässriges Destillat ohne Oeltropfen, welches scharf ätzend schmeckt, die Haut röthet und Schmerz verursacht, nicht sauer ist. — Die flüchtige Schärfe lässt sich den Pflanzen durch fette Oele entziehen, sie geht beim Kochen derselben mit Wasser verloren.

Flüchtige Schärfe im Helleborus foetidus. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 6, 138). Stiele und Blätter liefern frisch destillirt ein sehr scharf schmeckendes und riechendes Destillat.

Flüchtige Schärfe in Daphne Mezereum. Landerer (*Repert.* 58, 114). Die Rinde gibt beim Destilliren mit Wasser neutrales, scharf brennend schmeckendes Destillat, beim Ausziehen mit Weingeist saftgrüne, sehr scharf schmeckende Lösung, welche eingedampft ein dickes Extract liefert, dem Aether alle Schärfe entzieht. Der mit Bleizucker versetzte weingeistige Auszug filtrirt, vom überschüssigen Blei durch Hydrothion befreit, lässt beim Eindampfen ein Extract mit wenigem scharf brennend schmeckenden, die Haut röthenden, in wässrigem Kali löslichen Oel, welches aus der Kalilösung durch Destilliren derselben mit Phosphorsäure ausgeschieden wasserhell, sauer, scharf und stechend riechend erscheint. — Die flüchtige Schärfe wird der Rinde nicht durch Digeriren mit reinem oder salzsäurehaltigem Wasser entzogen.

Flüchtige Schärfe im Polygonum hydropiper John (dessen chem. Schrift. 3,14). Man erhält beim Destilliren der Pflanze in nicht lutirten Gefäfsen geschmackloses, in lutirten Gefäfsen brennend schmeckendes Wasser, während in beiden Fällen der Rückstand seine Schärfe verloren hat.

Flüchtige Schärfe in Ranunculus bulbosus, R. flammula, R. lingua und R. acris. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 6, 138). Die Stengel und besonders die Wurzeln dieser Pflanzen liefern beim Destilliren mit Wasser scharf schmeckendes, nach Rettig riechendes Destillat, welches sich nach zwei Monaten trübt, weifse Flocken nebst kleinen glänzenden, glimmerartigen Schuppen abscheidet ohne seinen Geruch und Geschmack zu verlieren. Der Rückstand von der Destilation ist frei von Schärfe. — *Ranunculus lanuginosus, R. auricomus, R. phylonotis, R. repens* und *R. ficaria* liefern beim Destilliren mit Wasser kein scharfschmeckendes Destillat. — Flüchtige Schärfe in *Ranunculus sceleratus* vergl. bei Anemonin, $C^{30}H^{12}O^{12}$.

Flüchtige Schärfe einiger Schwämme, Letellier (*Mag. Pharm.* 16,137); wird beim Destilliren derselben mit Wasser oder beim Digeriren mit Essig, Weingeist oder wässrigem Kali zerstört.

Pikrotoxin.



$$C^{20}H^{12}O^{8} = C^{20}H^{12}O^{6},O^{2}\,?$$

Boullay. Ausführlich *Bull. Pharm.* 4, 5. — *Ann. Chim.* 80, 209; *Schw.* 7, 365; ferner *J. Pharm.* 5, 1; *Taschenbuch* 1820, 122; *Repert.* 7, 76; Ausz. *Gilb.* 63, 319; ferner *J. Pharm.* 11, 505; Ausz. *Repert.* 23, 166; *Kastn. Arch.* 7, 374; ferner *J. Pharm.* 12, 106.
Merck. *N. Tr.* 20, 1, 134.
Duflos. *Schw.* 64, 222.
Pelletier u. Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 54, 181; *Ann. Pharm.* 10, 183.

Menispermin (aber verschieden vom Menispermin von Pelletier u. Couerbe). *Cocculin. Pikrotoxinsäure.* — Von Boullay in den Samenkernen von *Menispermum Cocculus* gefunden.

Darstellung. 1. Man kocht die von der Schale gereinigten Körner mit Wasser aus, verdunstet den Absud, erschöpft ihn mit siedendem Weingeist von 38° B., überlässt das Filtrat mehrere Tage an einem kühlen Orte sich selbst, scheidet ausgeschiedenes Fett ab, verdunstet zur Trockne, vertheilt den Rückstand mit wenig Wasser und $^1/_6$ seines Gewichts Bittererde, welche mit anwesender Säure und Fett unlösliche Verbindungen eingeht, trocknet das Gemenge völlig aus, kocht es mit Weingeist von 30° wiederholt aus, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und verdunstet sie zum Krystallisiren. Das erhaltene Pikrotoxin ist durch Auflösen in kochendem Weingeist von 20° B. und freiwilliges Verdunsten zu reinigen. Boullay. — Schon der vom Fett befreite wässrige Absud setzt beim Verdunsten Warzen ab, die erst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser behandelt, farbloses Pikrotoxin lassen, durch Umkrystallisiren zu reinigen. Meissner (*Berl. Jahrb.* 1827, 1, 132). — Auch

CASASECA (*J. Pharm.* 12, 99; Ausz. *Kastn. Arch.* 7, 376) zieht das wässrige Extract mit Weingeist aus, verdunstet, entfernt das Fett, stellt das übrige Extract mit Bittererde hin und kocht es nach 24 Stunden mit absolutem Weingeist aus, wo aus dem Filtrat beim Verdunsten Pikrotoxin anschiefst. — Wird der zum dicken Syrup verdunstete wässrige Absud 24 Stunden mit $^1/_{20}$ Baryt oder Bittererde hingestellt, dann mit absolutem Weingeist wiederholt ausgekocht, die Tinctur zur Trockne verdunstet und der Rückstand wieder mit Weingeist behandelt, so liefert die mit Thierkohle entfärbte weingeistige Lösung beim Verdunsten und Erkälten Krystalle von Pikrotoxin. BOULLAY.

2. Man fällt den Absud mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Hydrothion, verdunstet das Filtrat, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, filtrirt und dampft ab, zieht den Rückstand wieder mit Weingeist aus, wiederholt dieses Auflösen in Weingeist, Filtriren und Verdunsten, bis sich das Extract völlig in Weingeist löslich zeigt, versetzt dann die zum Syrup abgedampfte weingeistige Lösung mit kohlensaurem Kali, welches durch Entziehung der Essigsäure nach einiger Zeit das Pikrotoxin krystallisch abscheidet, gewinnt aus der davon getrennten Mutterlauge, welche aufserdem Farbstoff und Zucker hält, durch Abdampfen noch etwas Pikrotoxin, wäscht sämmtliches erhaltene mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus weingeisthaltigem Wasser um. BOULLAY. Auch durch Abdampfen des mit Bleiessig gefällten und vom Blei befreiten wässrigen Absuds werden Pikrotoxinkrystalle erhalten. BOULLAY. SCHRADER (*Br. Arch.* 8, 147).

3. Man erschöpft mit der Schale zerstofsene Kockelskörner durch Auskochen mit Weingeist von 0,85 spec. Gew., destillirt das Filtrat, bis der Rückstand etwa $^1/_3$ vom Gewicht der Körner beträgt, hebt nach dem Erkalten das Fett ab, kocht den Rückstand mit der Hälfte seines Gewichts Wasser, filtrirt kochend und befördert das Filtrat (nach Zusatz von wenig Säure, PELLETIER u. COUERBE), zur Krystallisation. VOGET (*Br. Arch.* 20, 250). In dem im Wasser unlöslichen Theil des Extractes bleiben Menispermin, Paramenispermin und die braune Säure (vergl. unten). PELLETIER u. COUERBE. Der mit schwachem Weingeist bereitete Auszug der entschälten Kockelskörner liefert beim Verdunsten braunes Pikrotoxin, durch Waschen mit kaltem Weingeist und mehrmaliges Auflösen leicht zu reinigen. Bei weiterem Verdunsten schiefst noch Pikrotoxin, aber in feinen Nadeln von anderem Ansehen an. GMELIN.

4. KURLE verdunstet den wässrigen Absud der Kockelskörner fast bis zum Honig, erkältet, entfernt das ausgeschiedene Oel, dampft dann zum Extract ab, erhitzt dieses im Destillirapparat mit Weingeist von 0,84 spec. Gew., bis die Hälfte des Weingeistes übergegangen ist, giefst die Lösung ab und behandelt den Rückstand wiederholt mit Weingeist, so lange dieser noch Bitteres aufnimmt. Die Tinctur nach dem Abdestilliren des Weingeists zum Honig verdunstet, gibt beim Schütteln mit neuen Mengen Aether an diesen Pikrotoxin und Menispermin ab, welches letztere zugleich mit dem Farbstoff der Lösung durch Schütteln mit Salzsäure oder Salpetersäure entzogen wird (*Zeitschr. Ph. v. W.* 5, 339). — Behandelt man Kockelskörner mit Weingeist und Weinsäure, verdunstet, zieht den Rückstand mit Wasser aus und schüttelt die Lösung mit Aether, so bleiben beim Verdunsten desselben Pikrotoxinkrystalle zurück. G. GÜNKEL (*N. Br. Arch.* 94, 14).

5. WITTSTOCK (*Berz. Lehrb.* 3. Aufl. 3, 289) befreit die entschälten Kerne durch Auspressen von Fett, kocht den Rückstand einige Mal

mit Weingeist aus, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, kocht den erstarrten Rückstand mit Wasser, scheidet das Oel ab und lässt das Pikrotoxin krystallisiren.

Eigenschaften. Weifse, glänzende, vierseitige Säulen. BOULLAY. Bald feine Nadeln, bald biegsame, seidenglänzende Fäden und durchsichtige Platten, bald strahlig-warzig und harte körnige Massen, verschieden ausfallend nach Concentration, Temperatur und Gegenwart fremder Körper in der Lösung. PELLETIER u. COUERBE. Ohne Reaction auf Pflanzenfarben. OPPERMANN. DUFLOS. Nach früheren Angaben von BOULLAY alkalisch reagirend. Geruchlos, schmeckt sehr bitter. Giftig. 10 Gran tödten junge Hunde unter Convulsionen und Schwindel. BOULLAY. Hält kein Krystallwasser. PELLETIER u. COUERBE. Lenkt in Weingeist gelöst das polarisirte Licht nach links ab. Rotation links = 28,1. BOUCHARDAT u. BOUDET (*N. J. Pharm.* 23, 288; *J. pr. Chem.* 60, 118; *Liebig u. Kopp's Jahresber.* 1853, 194).

	a.			b.		OPPERMANN. Mittel.
20 C	120	61,22	24 C	144	60,50	60,21
12 H	12	6,12	14 H	14	5,88	5,86
8 O	64	32,66	10 O	80	33,62	33,93
$C^{20}H^{12}O^{8}$	196	100,00	$C^{24}H^{14}O^{10}$	238	100,00	100,00

	PELLETIER u. COUERBE. Mittel.	REGNAULT. Mittel.	FRANCIS. Mittel.
C	59,77	59,52	60,26
H	6,00	5,86	5,70
O	34,23	34,62	32,74
	100,00	100,00	98,70

Isomer mit Cantharidin. — Ist nach OPPERMANN (*Mag. Pharm.* 35, 237; *Pogg.* 23, 446) $C^{5}H^{3}O^{2} = \frac{1}{4}C^{20}H^{12}O^{8}$, nach PELLETIER u. COUERBE $C^{12}H^{7}O^{5}$, GERHARDT (*Traité* 4, 227) nimmt erstere Formel verdoppelt $= C^{10}H^{6}O^{4}$ an. — Völlig stickstofffrei. OPPERMANN, ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 37, 146) u. A. Hält nach FRANCIS (*Lieb. Organ. Chem.* 335) 0,75—1,30 Proc. Stickstoff.

Zersetzungen. 1. Liefert bei der trocknen *Destillation* kohlensaures und brennbares Gas, wenig saures Wasser, sehr viel saures, braungelbes, brenzliches Oel, kein Ammoniak und lässt Kohle. BOULLAY. Schmilzt beim Erhitzen wie Wachs, entzündet sich und lässt Kohle. MERCK. Schmilzt zur braunen Flüssigkeit und gibt brenzlich gewürzhafte, saure Dämpfe. GMELIN. Zersetzt sich beim Erhitzen auf glühenden Kohlen, ohne zu schmelzen und ohne sich zu entflammen. BOULLAY. — 2. Wird beim Kochen mit *Iod* und Wasser nicht verändert und krystallisirt beim Verdunsten frei von Iod und Hydriodsäure. PELLETIER u. COUERBE. Bildet mit $\frac{1}{10}$ Iod zusammengerieben rothbraune Masse, auf Wasserzusatz röthliche Lösung. VOGET (*N. Br. Arch.* 16, 155). Wird nicht verändert durch *schweflige Säure, Chlor*, BOULLAY, nicht durch *Iodsäure*, DUFLOS, wird nicht durch den Dampf von *Brom, Iod, Chloriod* gefärbt. DOUNÉ. — 3. Kaltes *Vitriolöl* löst es mit gelber Farbe (ohne Färbung, MERCK), erwärmtes verkohlt es. BOULLAY. — 4. Löst sich in kalter *Salpetersäure* unverändert mit grünlichgelber (allmählich verschwindender, DUFLOS) Farbe und wird beim Erwärmen in Kleesäure verwandelt. BOULLAY. Liefert auch mit Königswasser Kleesäure. PELLETIER u. COUERBE. Wird durch

Salpetersäure geröthet, PETTENKOFER (*Repert.* 7, 91), nicht gefärbt. MERCK. — 5. Entwickelt mit *Kalihydrat* kein Ammoniak. BOULLAY. Wird durch concentrirtes *Ammoniak*, *Kali* oder *Natron*, besonders bei gelinder Wärme völlig zersetzt, aus der orangefarbenen Lösung fällen Säuren braunes Pulver, dem ähnlich, welches Kali mit vielen organischen Stoffen erzeugt. PELLETIER u. COUERBE. Vergl. auch Verbind. — 6. Wässriges Pikrotoxin färbt *2fach-chromsaures Kali* schön grün. DUFLOS. Es reducirt *Kupferoxyd* in alkalischer Lösung zu Kupferoxydul. G. BECKER (*N. Br. Arch.* 85, 22). G. GÜNKEL. Hiernach hielt es LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 139), der erst nach dem Kochen mit Säuren prüfte, für eine gepaarte Zuckerverbindung. — Wässriges Pikrotoxin verändert bei abgehaltenem Licht in den ersten Stunden die Lösungen von *Gold-*, *Silber-* und *Kupfersalzen* nicht, es reducirt sehr langsam *schwefelsaures Eisenoxyd* zu Oxydul. DUFLOS.

Verbindungen. Löst sich in 150 Th. *Wasser* von 14°, in 25 Th. kochendem, PELLETIER u. COUERBE, BOULLAY, in 180 Th. kochendem, MERCK, in 162 Th. kaltem, 54 Th. kochendem Wasser, DUFLOS, in 160 Th. Wasser von $18^{3}/_{4}$°. ABL (*Oesterr. Zeitschr. Pharm.* 8, 201).

Mit Säuren. — Pikrotoxin verbindet sich nach BOULLAY mit Säuren zu Salzen, was OPPERMANN u. A. widerlegten. — Es neutralisirt nicht die geringste Menge Säure. OPPERMANN. Auch sehr überschüssiges Pikrotoxin nimmt Wasser, welches Spuren Salzsäure hält, nichts von seiner sauren Reaction. Es krystallisirt frei von Salzsäure aus der mit dieser versetzten Lösung. PELLETIER u. COUERBE, REGNAULT (*Ann. Pharm.* 29, 314; *J. pr. Chem.* 16, 289). DUFLOS. Ebenso mit Iodsäure. SERULLAS. Hiernach sind die von BOULLAY früher beschriebenen Pikrotoxinsalze wohl als Pikrotoxin mit anhängender Säure zu betrachten. Es löst sich in verdünnten Säuren, BOULLAY, nicht mehr als in reinem Wasser, nur in Essigsäure reichlicher. PELLETIER u. COUERBE.

Mit Alkalien. — Wässriges *Ammoniak*, *Kali* und *Natron* lösen Pikrotoxin sehr reichlich. BOULLAY. Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden es unverändert ab. PELLETIER u. COUERBE. Hiernach betrachten es PELLETIER u. COUERBE (nicht LIEBIG, *Ann. Pharm.* 10, 204) als Säure, Pikrotoxinsäure. Uebersättigt man das Alkali in der Hitze mit Pikrotoxin, so schiefst dieses beim Erkalten an und ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser frei von Alkali. Die Lösung von Pikrotoxin in Kali setzt im Kreise der Voltaischen Säule am +Pol Pikrotoxin in feinen Nadeln ab, während die Flüssigkeit am —Pol reicher an Kali und nicht mehr bitter ist. PELLETIER u. COUERBE. — *Baryt*, *Strontian*, *Kalk* und *Magnesia* verhindern das Krystallisiren des Pikrotoxins in Nadeln, *Kalk* macht, dass es in Platten oder Körnern krystallisirt, bei Säurezusatz entstehen Nadeln.

Pikrotoxin-Bleioxyd. — Bleioxyd bildet mit Pikrotoxin ein sehr lösliches, nicht krystallisirbares Salz, durch langes Kochen von Pikrotoxin mit überschüssigem Bleioxyd und wenig Wasser und Abdampfen des Filtrats im Vacuum zu erhalten. Hält 45 oder 48 Proc. Bleioxyd. PELLETIER u. COUERBE.

Mit organischen Stoffen. — Löst sich in 3 Th. heifsem *Weingeist* von 0,81 spec. Gew. Die Lösung gesteht beim Erkalten zur seidenglänzenden Masse. Sie wird durch wenig Wasser gefällt, durch mehr Wasser wieder klar. Aus einem Gemenge von Weingeist und Wasser nach gleichen Theilen werden die schönsten Krystalle erhalten. BOULLAY.

Löst sich schwer in kaltem *Aether*, MERCK, in 250 Th. von 0,7 spec. Gew. BOULLAY. Pikrotoxin wird durch Aether der wässrigen Lösung

nicht entzogen, auch nicht der mit Aetzlauge versetzten weingeistigen Lösung, aber aus der mit Salzsäure versetzten nimmt Aether es auf. G. Günkel (*N. Br. Arch.* 94, 14).

Pikrotoxin löst sich vollkommen in concentrirter *Essigsäure*, aber erst in 2400 Th. destillirtem Essig und nicht merklich in einem Gemisch von gleichen Theilen destillirtem Essig und Wasser. Merck. Essigsäure befördert die Lösung des Pikrotoxins in Wasser. Pelletier u. Couerbe. Die leicht erfolgende, durch concentrirtes kohlensaures Kali fällbare Lösung von Pikrotoxin in Essigsäure liefert nach Boullay beim Verdunsten Nadeln von essigsaurem Pikrotoxin, die mit Salpetersäure, nicht mit Schwefelsäure die Essigsäure entwickeln, beim Waschen mit Wasser die saure Reaction, aber nicht alle Essigsäure verlieren.

Wässriges Pikrotoxin wird durch *Gallustinctur* nicht gefällt. Duflos.

Pikrotoxin (säurehaltiges) löst sich nicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Boullay.

Fernere Verbindungen. Es geht mit Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin und Brucin Verbindungen ein, die leichter löslich sind, als diese Stoffe für sich, krystallisirbar und im Kreise der Voltaïschen Säule zersetzt werden, indem das Pikrotoxin an den +Pol, das Alkaloid an den —Pol geht. Pelletier u. Couerbe.

Anhang zu Pikrotoxin.

Braune Säure aus den Schalen der Kockelskörner.

Pelletier u. Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 54, 196; *Ann Pharm.* 10,195.

Acide hypopicrotoxique.

Darstellung. Man erschöpft die gröblich gepulverten Schalen der Kockelskörner im Papinischen Digestor mit Weingeist, filtrirt das beim Erkalten der Tinctur sich abscheidende Wachs ab, dampft ab, zieht das rückständige Extract erst mit kaltem Wasser, dann mit kochendem säurehaltigen, endlich mit Aether aus. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten braunes Extract, ein Gemenge von Chlorophyll und der braunen Säure. Der nicht in Aether lösliche Theil des Extracts in kochendem Weingeist (oder wässrigem Alkali) gelöst scheidet beim Erkalten Wachs ab, und das von diesem getrennte Filtrat lässt beim Verdunsten braune Masse, aus der Aether Fett und Blattgrün auszieht und die braune Säure lässt.

Eigenschaften. Feste, amorphe braune Masse. Erweicht bei 100°

			Pelletier u. Couerbe. Mittel.
22 C	132	63,1	64,14
13 H	13	6,2	6,09
8 O	64	30,7	29,77
$C^{22}H^{13}O^{8}$	209	100,0	100,00

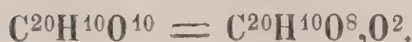
So nach Pelletier u. Couerbe. — Die Analyse gibt ½ Proc. C zu viel, während sonst das Gegentheil eintritt, und da die Sättigungscapacität nicht bestimmt wurde, so ist die Formel ganz unzuverlässig. Liebig. (*Ann. Pharm.* 10, 207). — Ist vielleicht Pikrotoxin, durch jene braune Säure verunreinigt, in welche das Pikrotoxin durch Alkalien verwandelt wird. Gm.

Löst sich nicht in *Wasser*, selbst nicht beim Kochen.

Löst sich leicht in *Alkalien* mit dunkler Farbe, durch Säuren in braunen Flocken fällbar. Löst sich nicht in *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{10}O^{8}$.

Oenolin.



$$C^{20}H^{10}O^{10} = C^{20}H^{10}O^{8},O^{2}.$$

MULDER. *Chemie des Weines.* Leipzig 1856. S. 44 u. 228.
GLÉNARD. *Compt. rend.* 47, 468; *J. pr. Chem.* 75, 316. Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 366.

Oenoline. Acide oenolique. — Der Farbstoff der rothen Weinbeerenschalen und des Rothweins. — A. VOGEL (*Schw* 20, 417) und FICINUS (*Br. Arch.* 2, 309) kannten bereits das Verhalten des Rothweins gegen Säuren, Alkalien und Bleisalze. — BATILLIATS Rosit ist nach MULDER ein Gemenge, das Oenolin hält. Vergl. unten. FAURÉ (*Analyse chimique et comparée des vins de la Gironde,* 1844; Ausz. MULDERS Chemie des Weins 245) unterscheidet blauen und gelben Weinfarbstoff, die beide nach MULDER unrein oder Zersetzungsproducte waren.

Darstellung. *A. Aus Weinbeerenschalen.* Man zieht die mit Wasser gut ausgewaschenen Schalen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleizucker, zertheilt den gewaschenen Niederschlag unter Wasser und zerlegt ihn mit Hydrothion. Das durch Auskochen mit Wasser gereinigte Schwefelblei gibt an weingeistige Essigsäure den Farbstoff ab, der beim Verdunsten der Lösung zurückbleibt und durch Auskochen mit Aether von anhängendem Fett befreit wird. MULDER.

B. Aus Rothwein. 1. Man fällt Bordeauxwein mit Bleizucker, sammelt und wäscht den schmutzig-blauen Niederschlag, so lange das Waschwasser noch gefärbt abläuft, zerlegt ihn unter Wasser durch Hydrothion, befreit das niederfallende Schwefelblei durch Auskochen mit Wasser von Apothema und entzieht ihm den Farbstoff durch weingeistige Essigsäure. Die Lösung lässt beim Verdunsten den Farbstoff zurück, dem man Fett durch Aether und anhängendes Bleioxyd durch Essigsäure entzieht. MULDER. — 2. Man fällt Rothwein mit Bleiessig, wäscht den blauen Niederschlag durch Decanthiren, dann auf dem Filter, trocknet ihn bei 100 bis 110° und behandelt ihn fein gepulvert im Verdrängungsapparat mit soviel wasserfreiem Aether, in den vorher Salzsäuregas geleitet wurde, dass die darin enthaltene Salzsäure das Bleioxyd des Niederschlags nicht völlig sättigt. Nach dem Abfliefsen des salzsäurehaltigen Aethers wäscht man mit reinem Aether nach, so lange dieser noch etwas aufnimmt, wodurch Weinsäure, Gerbsäure, eine besondere krystallisirbare und flüchtige Säure, Fett und Wachs entfernt werden, trocknet den ausgewaschenen Niederschlag an freier Luft und zieht ihn mit Weingeist aus, so lange dieser noch Farbstoff aufnimmt. Die weingeistige Tinctur durch Abdestilliren vom meisten Weingeist befreit, dann nach dem Abkühlen mit 4 bis 5 Maafs Wasser vermischt, setzt rothe Flocken ab, die man mit Wasser völlig auswäscht und trocknet. GLÉNARD.

Eigenschaften. Fast schwarze Masse, zum schön violettrothen Pulver zerreiblich, zum rothbraunen Pulver, wenn die Masse bei 100 bis 120° getrocknet war. GLÉNARD. Bläulichschwarze Masse, wie Reiss-

blei. MULDER. Im feuchten Zustande dunkel weinhefenfarben, ohne Glanz. Erscheint unter dem Mikroscop betrachtet aus rundlichen Körnergruppen gebildet. Luftbeständig. GLÉNARD.

	Bei 120°.		GLÉNARD. Mittel.
20 C	120	57,14	57,02
10 H	10	4,76	4,89
10 O	80	38,10	38,09
$C^{20}H^{10}O^{10}$	210	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bläht sich beim *Erhitzen* auf, entwickelt eigenthümlichen Geruch, saure Flüssigkeit und lässt Kohle. GLÉNARD. — 2. *Brennt* auch Platinblech. GLÉNARD. — Wird durch längeres Kochen seiner Lösung in schwachem Weingeist mit *Wasser* braungelb, unlöslich in Weingeist, während sich auf dem Wasser schillernde Häutchen bilden. GLÉNARD. — 4. Weingeistiges Oenolin wird nicht durch kaltes, aber durch heifses *Vitriolöl* zerstört. GLÉNARD. Vergl. unten. — 5. Wird in weingeistiger Lösung durch wenig schwache *Salpetersäure* lebhafter gefärbt, durch mehr allmählich entfärbt, rascher beim Erhitzen, MULDER; unter Bildung eines gelbbraunen, verpuffenden Harzes. GLÉNARD. — 6. Wird in weingeistiger Lösung durch *Chlor* zu einer gelben löslichen Verbindung, GLÉNARD, in weingeistig-weinsaurer Lösung durch Chlor anfangs braun, durch mehr Chlor gelb. MULDER. — Mit *Chlorkalk* entsteht gelbbrauner Niederschlag und gelbe Lösung. GLÉNARD. — 7. Verschluckt in Berührung mit *Kalilauge* oder *kohlensaurem Natron* Sauerstoff und färbt sich braun. GLÉNARD. Wird in weingeistig weinsaurer Lösung durch wenig *Ammoniak* chromalaunfarben, durch etwas mehr blau, durch Ammoniaküberschuss grün und nach einigen Augenblicken braun. Die grüne, nicht die braune Lösung wird durch Säuren roth. Wie Ammoniak wirken Kali, Natron und Kalk. MULDER.

Löst sich nicht in *Wasser,* MULDER, sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem. GLÉNARD.

Vitriolöl färbt die weingeistig-weinsaure Lösung lebhaft hellroth, bei Ueberschuss violett, beim Verdünnen mit Wasser wieder rein roth. MULDER. — *Salzsäure* verändert die schwach weingeistige Lösung nicht, auch nicht beim Kochen. GLÉNARD.

Oenolin löst sich leichter in Wasser, das *Weinsäure* oder *Essigsäure* hält. Es löst sich in *Holzgeist,* nicht in *Schwefelkohlenstoff* und *Chloroform.* GLÉNARD.

Löst sich nach MULDER durchaus nicht in *Weingeist,* nach GLÉNARD leicht mit schön kermesinrother Farbe und bleibt beim Verdunsten als Firniss zurück. — Löst sich in Weingeist, der eine Spur Essigsäure hält, mit rein blauer, bei mehr Essigsäure mit rother Farbe. MULDER. Löst sich in Weingeist und Weinsäure langsam, aber vollkommen mit rein rother Farbe. MULDER.

Die weingeistige Lösung zeigt folgende Reactionen: Sie wird durch verdünntes *2fach-kohlensaures Natron* blau gefärbt, durch *salzsauren Kalk* blau gefällt, durch *Alaun* lebhafter gefärbt, worauf kohlensaures Natron lilafarbenen Lack fällt. Sie erzeugt mit *Bleizucker* rein blauen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 120° 35,67 Proc. PbO und nach Abzug dieses in 100 Th. 59,67 Proc. C, 4,49 H und 35,84 O hält, also $C^{20}H^{9}PbO^{10}$ ist. (Rechnung 35,74 PbO

und 59,71 C, 4,47 H, 35,82 O.). Sie fällt *salpetersaures Bleioxyd* nach einigen Augenblicken violett, *Bleiessig* blau, ins Braune ziehend. Sie färbt *Eisenvitriol* violett und fällt dann blauviolett, fällt *schwefelsaures Eisenoxyd* dunkel kastanienfarben, *salzsaures Eisenoxyd* gelblich, *essigsaures Kupferoxyd* kastanienfarben, *Einfach-Chlorzinn* violettroth, *salpetersaures Quecksilberoxydul* weinhefenfarben, *salpetersaures Quecksilberoxyd* hellbraun, *salpetersaures Silberoxyd* braunroth nach einiger Zeit. Sie fällt nicht *Einfach-Chlorquecksilber*. GLÉNARD.

Die weingeistig-weinsaure Lösung wird durch *Alaun* nicht verändert, durch *essigsaure Thonerde* (essigsaures und phosphorsaures Natron) mit wenig Essigsäure violett, durch *salpetersaures Bleioxyd* hellroth gefärbt, wird durch *Bleizucker* und durch *Bleiessig* blau gefällt, der Niederschlag ist in weingeistiger *Essigsäure* mit rother Farbe löslich. Sie wird durch *Zweifach-Chlorzinn* dunkler roth, bis violett, durch *salpetersaures Quecksilberoxydul* nicht verändert, durch *Sublimat* heller, durch *salpetersaures Silberoxyd* dunkler roth. MULDER.

Oenolin löst sich nicht in *Aether, Fune, Olivenöl* und *Terpenthinöl*.

BATILLIAT (*Traité sur les vins de la France*; Ausz. *Bull. Soc. d'encour.* 1848, 451; *Dingl. pol. Journ.* 110, 66) unterscheidet 2 Weinfarbstoffe *Rosit* und *Pourprit*.

Rosit. — Findet sich besonders in dem Bodensatz frischer Weine. — Man sammelt den beim ersten Abziehen des Weines bleibenden Bodensatz auf Leinen, zertheilt ihn in Weingeist von 85 Proc., filtrirt, verdunstet den Auszug, zieht den Rückstand mit Wasser aus, welches *Pourprit* ungelöst lässt, fällt die Lösung mit Gelatinlösung und verdunstet das Filtrat.

Von rosenrother Farbe. Lässt beim Erhitzen schwer verbrennende Kohle und etwas alkalische Asche.

Löst sich in *Wasser*, in *Vitriolöl* von 66° ohne Zersetzung, in *Weingeist*, nicht in *Aether*. Wird weder durch *Eiweifs* noch durch *Gallertlösung* gefällt.

Pourprit. — Findet sich besonders in dem Bodensatz alter Weine, der fast ganz daraus besteht. Dunkel-schwärzlichroth. Schmeckt herbe, adstringirend. Lässt beim Verbrennen aus Kali, Kalk und Eisen bestehende Asche. Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich in *Vitriolöl* und wird durch Wasser gefällt. — Löst sich in 150 Th. *Weingeist* von 80 Proc., weniger in stärkerem und durchaus nicht in *Aether*. Bildet mit *Gallerte* eine in Wasser und Weingeist unlösliche Verbindung.

Chlorkern $C^{20}Cl^5H^{13}$.

Fünffachchlormenthen.



$C^{20}Cl^5H^{13}$.

WALTER (1839). *Compt. rend.* 8, 913; *Ann. Chim. Phys.* 72, 106; *Pogg.* 51, 1, 349; *Ann. Pharm.* 32, 296.

Chlormenthen, LÖWIG; *Chloromenthase*, LAURENT (*Rev. scient.* 14, 341); *Quintichloromenthéne*. GERHARDT (*Traité* 4, 359).

Man leitet trocknes Chlor in Menthen (VII, 400) so lange sich noch Salzsäuregas entwickelt, wäscht das Product mit Wasser, dann mit Sodalösung, lässt nochmals Chlor darauf einwirken, wäscht es wie vorher und trocknet über Chlorcalcium, dann im Vacuum.

Gelbe syrupdicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser.

			WALTER.
20 C	120	38,64	38,24
13 H	13	4,18	4,68
5 Cl	177,5	57,18	57,30
$C^{20}H^{13}Cl^5$	310,5	100,00	100,22

Brennt entzündet mit rufsender, grün gesäumter Flamme. Färbt sich mit *Vitriolöl* intensiv roth.

Löst sich in kaltem *Weingeist*, *Holzgeist*, leichter in *Aether* und *Terpenthinöl*. Walter.

Sauerstoffamidkern $C^{20}AdH^{15}O^2$.

Camphoraminsäure.



$$C^{20}NH^{17}O^6 = C^{20}AdH^{15}O^2,O^4.$$

Laurent (1845). *Compt. chim.* 1845, 141; Ausz. *J. pr. Chem.* 35, 501; *Ann. Pharm.* 60, 326; *Repert.* 100, 89.

Camphoramsäure. Acide camphoramique. — Von Malaguti (*Ann. Chim. Phys.* 64, 162) wurden die beim Sättigen von Camphersäureanhydrid mit Ammoniak sich bildenden Krystalle für ein besonderes camphersaures Ammoniak gehalten, worauf Laurent ihre wahre Natur erkannte.

Bildung u. Darstellung. (Vergl. VII, 422) Man sättigt die kochende und möglichst concentrirte Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Weingeist mit Ammoniakgas, zerlegt die beim Erkalten anschiefsenden Krystalle von camphoraminsaurem Ammoniak (von denen die Mutterlauge bei gelindem Verdampfen noch mehr liefert), in viel Wasser gelöst mit Salzsäure und reinigt die beim Erkalten und Verdunsten in gelinder Wärme sich ausscheidende Säure durch Umkrystallisiren aus kaltem Weingeist. — Zerlegt man heifse concentrirte Lösungen von camphoraminsaurem Ammoniak mit Salzsäure, so wird die Camphoraminsäure als Syrup abgeschieden, während wenig in der überstehenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Malaguti. Laurent.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, rechtwinkliche Säulen. Fig. 56 mit p. Fläche. u : u nach hinten = 114°30'; u : t = 122°45'; a : u = 155°; i : t = 138°20'. Schmilzt beim Erwärmen und erstarrt beim Erkalten theils krystallisch, theils zur glasigen durchsichtigen Masse, die nicht mehr Camphoraminsäure ist.

			Laurent.
20 C	120	60,30	60,0
N	14	7,03	7,4
17 H	17	8,50	8,4
6 O	48	24,17	24,2
$C^{20}AdH^{15}O^6$	199	100,00	100,0

Camphoraminsäure wird beim *Erhitzen* auf 150—160°, oder beim Destilliren unter Wasserverlust in Camphorimid verwandelt.

Löst sich wenig in *Wasser*. — Bildet mit den *Salzbasen* die *camphoraminsauren Salze*, welche krystallisirbar und sämmtlich in Wasser löslich sind. Wässriges camphoraminsaures Ammoniak fällt nicht die *Blei-*, *Silber-* und *Kupferoxydsalze*.

Camphoraminsaures Ammoniak. — Wird nach VII, 434 (oben), oder durch Auflösen von Camphoraminsäure in weingeistigem Ammoniak erhalten und durch Umkrystallisiren, Waschen mit absolutem Weingeist und Trocknen in mäfsiger Wärme rein erhalten. — Schwach saure, bittere Krystalle, aus deren Lösung Zweifach-Chlorplatin die Hälfte des sämmtlichen Stickstoffs als Platinsalmiak fällt. — Schmilzt bei 100° und verwandelt sich beim Erhitzen auf 150—160° unter Ver-

lust von Ammoniak und 21,6 Proc. Wasser in glasig erstarrendes Camphorimid, ebenso beim Destilliren.

			MALAGUTI.	LAURENT.
20 C	120	51,2	50,1	51,1
2 N	28	11,9	12,1	11,7
22 H	22	9,4	9,1	9,3
8 O	64	27,5	28,7	27,9
$C^{20}AdH^{14}O^5,NH^4O+2Aq$	234	100,0	100,0	100,0

MALAGUTI hielt das von Ihm untersuchte Salz für ein besonderes camphersaures Ammoniak. (Vergl. VII, 422).

Camphoraminsaures Bleioxyd. — Die concentrirte kochende Lösung von camphoraminsaurem Ammoniak in Weingeist mit ungenügendem weingeistigen Bleizucker versetzt, scheidet beim Erkalten kleine Nadeln ab, die mit wenig Weingeist gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet 33 Proc. Blei enthalten, also $C^{20}AdPbH^{14}O^6$ sind. (Rechnung = 34,5 Proc. Pb). Löst sich ziemlich leicht in Weingeist.

Camphoraminsaures Silberoxyd. — Die concentrirte weingeistige Lösung von camphoraminsaurem Ammoniak heifs mit weingeistigem Silbersalpeter versetzt, erstarrt beim Erkalten zur Gallerte, in der sich Krystalle befinden. Diese werden mit absolutem Weingeist gewaschen und zwischen Papier gepresst. — Sehr feine, lange, mikroscopische Nadeln, die 34,7 Proc. Silber halten. ($C^{20}AdH^{14}AgO^6$ = 35,1 Proc. Ag).

Camphoraminsäure löst sich in *Weingeist* leichter als in Wasser. LAURENT.

Sauerstoffamidkern $C^{20}Ad^2H^{14}O^2$.

Camphoramid.


$$C^{20}N^2H^{18}O^4 = C^{20}Ad^2H^{14}O^2,O^2.$$

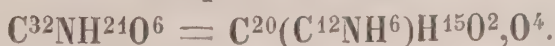
LAURENT. *Rev. scient.* 10, 123; *J. pr. Chem.* 27, 314; *Repert.* 80, 114.

Oxyde d'amed camphèse. LAURENT (*Rev. scient.* 14, 566).

Leitet man Ammoniakgas durch die Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Weingeist und verdampft die gesättigte Lösung, so bleibt ein dicker Syrup, der durch kalte Salzsäure nicht zerlegt wird, mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt und camphersaures Kali bildet und sich nicht in Wasser, aber in Weingeist löst. Dieser ist wahrscheinlich Camphoramid.

Gepaarte Amide der Camphersäure.

Camphoranilsäure.


$$C^{32}NH^{21}O^6 = C^{20}(C^{12}NH^6)H^{15}O^2,O^4.$$

LAURENT u. GERHARDT (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 191; *Ann. Pharm.* 68, 36; Ausz. *Pharm. Centr.* 1849, 74.

Acide camphoranilique Acide phényl-camphoramique. Phänylcamphoraminsäure.

Bildung. Beim Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit Anilin, neben Camphoranil.

Darstellung. Man erhitzt Camphersäureanhydrid mit Anilin und entzieht der nach dem Erkalten glasig erstarrten Masse die Camphoranilsäure mit heifsem wässrigen Ammoniak, wo Camphoranil ungelöst bleibt. Man fällt die Lösung mit Salpetersäure und wäscht die niederfallenden Flocken.

Eigenschaften. Flocken, die in kochendem Wasser zum Harz schmelzen, das bei anhaltendem Kochen mit Wasser krystallisch wird. Kann aus verdünnten lauwarmen, schwach weingeistigen Lösungen in Nadeln erhalten werden, aber scheidet sich aus concentrirteren, stark weingeistigen Lösungen als Harz.

			LAURENT u. GERHARDT. Harz.	LAURENT u. GERHARDT. Krystalle.
32 C	192	69,82	68,6	69,5
N	14	5,09		
21 H	21	7,64	7,7	7,6
6 O	48	27,45		
$C^{32}NH^{21}O^{6}$	275	100,00		

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim *Destilliren* völlig in Anilin und Camphersäureanhydrid. — 2. Entwickelt bei schwachem Erwärmen mit *Vitriolöl* Kohlenoxydgas. — 3. Entwickelt beim Schmelzen mit *Kalihydrat* Anilin.

Löst sich wenig in kochendem *Wasser*, beim Erkalten krystallisirend.

Bildet mit den *Basen* die *camphoranilsauren* Salze. Das Ammoniaksalz fällt *Kalk-* und *Barytsalze* nicht.

Camphoranilsaures Ammoniak. — Die Lösung von Camphoranilsäure in weingeistigem Ammoniak lässt beim Verdunsten Syrup, aus dem Wasser einen Theil der Camphoranilsäure ausscheidet. — Kann wie die Säure als Harz uud in Krystallen erhalten werden, den verschiedenen Zuständen der Camphoranilsäure entsprechend.

Camphoranilsaures Silberoxyd. — Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, weifser Niederschlag, der 28,25 Proc. Silber hält, also $C^{32}NH^{20}AgO^{6}$ ist. (Rechnung =82,27 Proc. Ag.) Löst sich wenig in Wasser.

Camphoranilsäure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*. LAURENT u. GERHARDT.

Camphoranil.



$$C^{32}H^{19}NO^{4} = C^{20}(C^{12}NH^{6})H^{13}O^{4}\ ?$$

LAURENT u. GERHARDT (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 191; *Ann. Pharm.* 68, 35; Ausz. *Pharm. Centralbl.* 1849, 73.

Phénylcamphorimide.

Vergl. VII, 422. Man erhitzt Camphorsäureanhydrid mit Anilin, zieht aus der nach dem Erkalten glasig-erstarrenden Masse die Camphoranilsäure mit heifsem verdünnten wässrigen Ammoniak, löst den Rückstand in Weingeist oder Aether und lässt die Lösung verdunsten. ($C^{20}H^{14}O^{6} + C^{12}H^{7}N = C^{32}H^{19}NO^{4} + 2HO$).

Eigenschaften. Glänzende, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Schmilzt bei 116° und erstarrt beim Erkalten zu etwas krystallischer Masse.

			LAURENT u. GERHARDT.
32 C	192	74,70	74,3
1 N	14	5,44	
19 H	19	7,39	7,4
4 O	32	12,47	
$C^{32}H^{19}NO^4$	257	100,00	

Ist camphersaures Anilin minus 4 At. HO. LAURENT u. GERHARDT.

Zersetzungen. 1. Camphoranil wird durch *wässriges Kali* nicht zersetzt, aber entwickelt mit schmelzendem *Kalihydrat* Anilin. — 2. Löst sich langsam in wässrigem, wenig Weingeist enthaltendem concentrirten *Ammoniak*, worauf beim Erkalten camphoranilsaures Ammoniak krystallisirt.

Verbindungen. Löst sich nicht in *kaltem*, etwas in *kochendem Wasser*. — Ein Theil schmilzt in kochendem Wasser, ein anderer löst sich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung. — Die Lösung von Camphoranil in weingeisthaltigem, sehr schwachem wässrigen Ammoniak gibt mit salpetersaurem Silberoxyd weifsen krystallischen Niederschlag, wahrscheinlich $C^{32}H^{18}AgNO^4$.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether* und krystallisirt aus sehr schwachem Weingeist beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln. LAURENT u. GERHARDT.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{20}NH^{15}O^2$.

Camphorimid.



$C^{20}NH^{15}O^4 = C^{20}NH^{15}O^2,O^2$.

LAURENT (1845). *Compt. chim.* 1845, 147; Ausz. *J. pr. Chem.* 35, 503; *Ann. Pharm.* 60, 326; *Repert.* 100, 89.

Camphorimide, Bicamphorimid. LÖWIG.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt Camphoraminsäure oder camphoraminsaures Ammoniak auf 150—160° (wobei Wasser und Ammoniak entweichen), oder destillirt sie und lässt die farblose, nach dem Erkalten glasig erstarrte Masse aus Weingeist krystallisiren.

Eigenschaften. Farblose, sechsseitige Tafeln. Schmilzt beim Erwärmen, erstarrt beim Erkalten glasig, verdampft in starker Hitze unzersetzt und sublimirt theilweis in weifsen, farrnkrautartigen Blättern, die wahrscheinlich mit Rhombendodecaederflächen endigen.

			LAURENT.
20 C	120	66,3	65,90
N	14	7,7	
15 H	15	8,3	8,14
4 O	32	17,7	
$C^{20}NH^{15}O^4$	181	100,0	

Ist camphorsaures Ammoniak — 2 At. HO und 1 At. NH^3, oder zweifach-camphorsaures Ammoniak — 2 At. HO, oder Camphoraminsäure — 2 At. HO. LAURENT.

Zersetzungen. Kalihydrat entwickelt aus weingeistigem Camphorimid beim Kochen Ammoniak.

Verbindungen. Camphorimid löst sich in gelinde erwärmtem *Vitriolöl.* Wasser fällt aus der Lösung weifse, mikroscopische, aus spitzen, sechsseitigen Pyramiden bestehende Krystalle.

Löst sich leicht in kochendem *Weingeist.* — Die Lösung in schwachem Weingeist gesteht nach dem Verdunsten zum durchsichtigen Gummi, das nach 24 Stunden zu undurchsichtigen Warzen erstarrt. LAURENT.

Stammkern $C^{20}H^{20}$.

Caprinsäure.



$$C^{20}H^{20}O^4 = C^{20}H^{20},O^4.$$

CHEVREUL (1818). *Ann. Chim. Phys.* 23, 22; *Schw.* 32, 179. — *Recherches sur les corps gras.* 143.
LERCH. *Ann. Pharm.* 49, 223.
ILJENKO u. LASKOWSKY. *Ann. Pharm.* 55, 78.
GOTTLIEB. *Ann. Pharm.* 57, 64.
CAHOURS. *Thése presenté à la faculté des sciences à Paris le* 15. *janvier* 1845, 132; *Compt. rend.* 26, 263.
GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 96; *J. pr. Chem.* 45, 327.
GÖRGEY. *Ann. Pharm.* 66, 290; *Pharm. Centralbl.* 1849, 8; *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 102.
ROWNEY. *Ann. Pharm.* 79, 236; *J. pr. Chem.* 54, 211; *Quart. J. chem. Soc.* 4, 332; *Chem. Gaz.* 1852, 32.
REDTENBACHER. *Ann. Pharm.* 57, 150. — 59, 54.
FEHLING. *Dingler. pol. Journ.* 130, 77; *N. J. Pharm.* 25, 94.

Acide caprique. CHEVREUL. *Acide rutique.* CAHOURS. — Von CHEVREUL 1818 entdeckt, aber nach LERCH von Ihm nicht in reinem Zustande erhalten.

Vorkommen. In der Kuhbutter, CHEVREUL; im Limburger Käs, ILJENKO u. LASKOWSKY; im Cocosöl, GÖRGEY; im Leberthran, WAGNER (*J. pr. Chem.* 46, 115); im schottischen Fuselöl, ROWNEY; im Fufsschweifs des Menschen, BRENDECKE (*N. Br. Arch.* 70, 26 u. 34); im Fuselöl aus Mais und Roggen, WETHERILL (*Chem. Gaz.* 1853, 218; *J. pr. Chem.* 60, 202); im sogenannten Weinbeerenöl aus Leipzig, FEHLING; in der Runkelrübenmelasse, FEHLING; im Kartoffelfuselöl, S. W. JOHNSON (*J. pr. Chem.* 62, 262). Lässt sich nach WAGNER, da sie stets von Caprinaldehyd begleitet ist, erkennen, indem man den zu prüfenden Körper mit Vitriolöl erhitzt und Kalihydrat im Ueberschuss zusetzt, wo Geruch nach Rautenöl auftritt. (*J. pr. Chem.* 46, 155).

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Oelsäure oder oleïnhaltiger Fette. GOTTLIEB. Bei der Oxydation folgender Stoffe mit Salpetersäure: des Rautenöls, CAHOURS, GERHARDT; der Oelsäure und der Choloidinsäure, DEMARCAYS. REDTENBACHER. — Bei der Fäulniss von Casein und Fibrin. BRENDECKE. — Ueberall neben andern flüchtigen fetten Säuren.

Darstellung. A. *Aus Kuhbutter.* Vergl. V, 237. — 1. Wird das bei Darstellung des buttersauren Baryts nach V, 238 erhaltene Gemenge von capryl- und caprinsaurem Baryt völlig in kochendem Wasser gelöst, so füllt sich das Filtrat beim Erkalten mit feinen, fettglänzenden Schuppen von caprinsaurem Baryt, von denen die abfiltrirte und auf $^3/_4$ eingeengte Mutterlauge noch mehr liefert. LERCH. — Aus dem so erhaltenen und durch Umkrystallisiren gereinigten Barytsalz wird die Säure nach zwei Weisen geschieden. 1. Man fügt zu 10 Th. Barytsalz eine Lösung von 8 Th. Phosphorsäureglas in

32 Th. Wasser und decanthirt die sich erhebende (noch etwas wasserhaltige) Oelschicht. 2. Man zersetzt 100 Th. Barytsalz durch ein Gemisch von 47,5 Th. Vitriolöl und 47,5 Th. Wasser und decanthirt die sich ausscheidende wasserfreie Säure. (Die darunter befindliche Schicht liefert mit Barytwasser neutralisirt noch etwas caprinsauren Baryt.) CHEVREUL. — B. *Aus Limburger Käs.* Vergl. VI, 550. — C. *Aus schottischem Fuselöl.* — Man unterwirft schottisches Fuselöl der gebrochenen Destillation, wo Wasser, Weingeist und Fuselöl übergehen und dunkles, widrig riechendes Oel bleibt, welches in Wasser und in kochendem wässrigen kohlensauren Kali unlöslich ist. Wird dieses mit concentrirter Kalilauge mehrere Tage digerirt, so entsteht unter Abscheidung von Mylalcohol eine Lösung von caprinsaurem Kali, die nach dem Erkalten mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt dunkles Oel abscheidet, das man abfiltrirt und mit kaltem Wasser wäscht. Zur Reinigung wird die so erhaltene Säure in sehr verdünntem wässrigen Ammoniak gelöst, die Lösung durch salzsauren Baryt gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Bisweilen löst sich der Niederschlag nur schwer in heifsem Wasser, indem er während des Kochens zur harten Masse zusammenballt. Man zersetzt das durch mehrmaliges Umkrystallisiren fast farblos erhaltene Barytsalz durch Kochen mit kohlensaurem Natron, filtrirt vom kohlensaurem Baryt ab und zerlegt das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure, wo sich fast farblose, feste Caprinsäure abscheidet, die man in Weingeist löst, durch Vermischen der Lösung mit viel Wasser fällt und durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser rein erhält. Durch gleiche Behandlung der Mutterlauge wird noch mehr Caprinsäure erhalten, die aber Spuren einer anderen öligen Säure enthält. ROWNEY. — D. *Aus Oelsäure oder oleinhaltigen Fetten.* Vergl. VI, 550.

Eigenschaften. Weifse, aus feinen Nadeln bestehende Masse. CHEVREUL, ROWNEY. Schmilzt bei 18°, CHEVREUL; bei 30°, GÖRGEY; wenn rein bei 27°,2 zum Theil, völlig bei 46,6°, ROWNEY; daher auch bei der Wärme der Hand, GÖRGEY, ROWNEY; zum gelben Oel, GÖRGEY; unter einiger Färbung und schwachen Geruch verbreitend. ROWNEY. Erstarrt an der Luft bei 15°, CHEVREUL; bei 27,2° krystallisch. ROWNEY. Bleibt in verschlossenen Gefäfsen auf 11,5° erkältet flüssig und erstarrt erst beim Oeffnen der Gefäfse und Schütteln. CHEVREUL. Spec. Gew. 0,9103 bei 18°. CHEVREUL. Kocht über 100° und verdampft unzersetzt. Riecht schwach der Capronsäure ähnlich und zugleich nach Bock. CHEVREUL, GÖRGEY. Schmeckt sauer, brennend, schwach nach Bock. CHEVREUL.

Bildet mit *Fünffach-Chlorphosphor* behandelt flüchtiges Chlorcaprinyl, $C^{20}ClH^{19}O^2$, das mit Kalilauge in Chlorkalium und caprinsaures Kali zerfällt. CAHOURS.

Verbindungen. Caprinsäure löst sich in etwa 1000 Th. *Wasser* von 21°. CHEVREUL. Sie löst sich (sehr wenig, ROWNEY) in kochendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten fast völlig (in Schuppen, ROWNEY) aus, so dass das Wasser kaum noch sauer reagirt. GÖRGEY.

Löst sich in concentrirter *Salpetersäure* und wird durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. ROWNEY.

Mit Salzbasen. — *Caprinsaure Salze, Caprates.* — Die caprinsauren Salze sind schwer löslich in Wasser, die der Alkalien ausgenommen. LERCH. — Die Salze der Caprinsäure mit den alkalischen Erden und das Silbersalz sind nach dem Trocknen in Wasser unlöslich, auf dessen Oberfläche sie ohne benetzt zu werden schwimmen, und werden erst nach dem Befeuchten mit Weingeist wieder in Wasser löslich. ROWNEY. Sie fühlen sich fettig an und werden beim Reiben electrisch. FEHLING (*Handwörterb. Suppl.* 715).

Caprinsaures Ammoniak. — Schwierig neutral zu erhalten. ROWNEY.

Caprinsaures Natron. — Bleibt beim Verdunsten der Lösungen in Wasser oder wässrigem Weingeist als hornartige, etwas krystallische Masse zurück. Löst sich in absolutem Weingeist in der Wärme, beim Erkalten entsteht durchscheinende Masse. ROWNEY.

Caprinsaurer Baryt. — Vergl. VII, 439. — 1. Barytwasser wird mit Caprinsäure neutralisirt und die Lösung nach dem Abdampfen rasch erkältet. CHEVREUL. — 2. Man fällt caprinsaures Ammoniak mit salzsaurem Baryt, sammelt das ausgeschiedene Barytsalz und wäscht es mit kaltem Wasser. ROWNEY.

Bildet nach 1. erhalten fettglänzende (seidenglänzende, REDTENBACHER), feine, sehr leichte Schuppen (Nadeln, LERCH), schiefst bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in matten, hanfkorngrofsen Körnern an, CHEVREUL; ebenfalls in feinen, zusammenhängenden Schuppen, verschieden von den Körnern des caprylsauren Baryts (VI, 551). LERCH. Krystallisirt aus wässrigem Weingeist in Nadeln und Säulen. ROWNEY. Luftbeständig bei Mittelwärme und bei 100°. Hält kein Krystallwasser. LERCH. Verliert im Vacuum über Vitriolöl 2,4 Proc. Wasser ohne weitere Veränderung. CHEVREUL. (Rechnung 1 At. Aq = 3,6 Proc.) Riecht besonders beim Reiben zwischen den Fingern im feuchten Zustande nach Caprinsäure, schwach bocksartig. Schmeckt bitter, alkalisch und nach Caprinsäure. Reagirt alkalisch. CHEVREUL. Erweicht beim Erhitzen, entwickelt brenzlichen und Bocksgeruch, schmilzt und bräunt sich, verbreitet Geruch nach Labiaten und lässt kohlensauren Baryt und Kohle. CHEVREUL. Liefert beim Destilliren rothgelbes, neutrales, zum Theil erstarrendes Oel, Vinegas und wenig Kohlensäuregas und lässt kohlensauren Baryt und Kohle. CHEVREUL.

Löst sich in 200 Th. Wasser von 20°. CHEVREUL. Die Lösung zersetzt sich nach CHEVREUL an der Luft, sie ist nach LERCH luftbeständig. Sie wird durch Kohlensäure nur wenig gefällt. CHEVREUL. — Löst sich in kochendem Weingeist. ROWNEY.

			LERCH.	ILJENKO u. LASKOWSKY.	GOTTLIEB.	ROWNEY. Bei 100° getr.
20 C	120	50,08	50,26	50,05	50,41	49,73
19 H	19	7,93	7,87	7,83	8,01	8,15
3 O	24	10,02	10,17	10,44	9,86	10,35
BaO	76,6	31,97	31,70	31,68	31,72	31,77
$C^{20}H^{19}BaO^4$	239,6	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Hält 36,08 Proc. BaO, CHEVREUL; 32,07 Proc. BaO. REDTENBACHER.

Caprinsaurer Strontian. — Man lässt mit Caprinsäure neutralisirtes Strontianwasser freiwillig verdunsten. — Schmilzt in der Hitze, schwärzt sich und entwickelt gewürzhaften und brenzlichen

Geruch. Löst sich in 200 Th. Wasser von 18°. Hält 27,62 Proc. SrO. CHEVREUL. ($C^{20}H^{19}SrO^4$ = 24,11 Procent SrO). Ist nach CHEVREUL $C^{16}H^{14}SrO^4$, Rechnung = 26,19 Proc. SrO.

Caprinsaurer Kalk. — Krystallisirt aus heifser wässriger Lösung in sehr schönen glänzenden Blättchen. Sehr voluminös. GOTTLIEB. Dem Barytsalz ähnlich, aber leichter löslich in heifsem Wasser und in Weingeist. ROWNEY. Hält 14,79 Proc. CaO, GOTTLIEB, ist also $C^{20}H^{19}CaO^4$. (Rechnung = 14,66 Proc. CaO.)

Caprinsaure Bittererde. — Krystallisirt und verhält sich dem Barytsalz ähnlich, aber löst sich leichter in heifsem Wasser und Weingeist als dieses. Hält 11,37 Proc. MgO. ($C^{20}H^{19}MgO^4$ = 10,92 Proc. MgO.)

Caprinsaures Bleioxyd. — Caprinsäure verbindet sich mit Bleioxyd unter Wärmeentwicklung. CHEVREUL. — Löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in heifsem Weingeist, daraus beim Erkalten in abgerundeten Körnern krystallisirend. ROWNEY.

Caprinsaures Kupferoxyd. — Löst sich nicht in Wasser und Weingeist. Löst sich in Ammoniak. ROWNEY.

Caprinsaures Silberoxyd. — Man fällt die Lösung von Caprinsäure in wenig überschüssigem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. — Löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, aus letzterer Lösung sich beim Erkalten in Nadeln ausscheidend. Löst sich sehr leicht in Ammoniak und krystallisirt beim Stehen der Lösung in warmer Luft. ROWNEY. Löst sich leichter in siedendem Weingeist als in Wasser, die Lösung giebt dunkler gefärbte Krystalle. GÖRGEY, ROWNEY. — Schwärzt sich in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, nicht im trocknen Zustande. ROWNEY.

			ROWNEY. Im Vacuum über Vitriolöl getrocknet.
20 C	120	43,01	42,43
19 H	19	6,81	6,77
AgO	116	41,57	41,64
3 O	24	8,61	9,16
$C^{20}H^{19}AgO^4$	279	100,00	100,00

Caprinsäure mischt sich mit absolutem *Weingeist* nach allen Verhältnissen. CHEVREUL. Sie löst sich in *Aether*. ROWNEY.

Caprinvinester.



$C^{24}H^{24}O^4 = C^4H^5O,C^{20}H^{19}O^3$.

ROWNEY. *Ann. Pharm.* 79, 236.

Caprinsaures Aethyloxyd.

Man sättigt die Lösung von Caprinsäure in absolutem Weingeist mit trocknem Salzsäuregas und fällt mit Wasser, wo sich der Ester als Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet, das man abnimmt, mit kaltem Wasser wäscht, durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Oel von 0,862 spec. Gew.

Löst sich nicht in kaltem *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Caprinsäure.

Rautenöl.

WILL (1840). *Ann. Pharm.* 35, 235.
CAHOURS. *Thése présenté à la faculté des sciences le* 15 *janvier* 1845. 132; *Compt. rend.* 26, 262.
GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 96; *J. pr. Chem.* 45, 327; *Compt. rend.* 26, 226.
R. WAGNER. *J. pr. Chem.* 46, 155; ferner 52, 48.
CAHOURS. *Quart. J. chem. Soc.* 3, 240.
CHIOZZA. *Compt. rend.* 35, 797; *J. pr. Chem.* 58, 216.
BERTAGNINI. *Ann. Pharm.* 85, 283.
G. WILLIAMS. *Phil. Trans.* 1858, 199; *Chem. Centr.* 1858, 734.
HALLWACHS. *Ann. Pharm.* 113, 107.

Caprinaldehyd, Caprol, Hydrure de rutyle, Rutylwasserstoff.
Zuerst von WILL untersucht.

Das flüchtige Rautenöl, durch Destillation der Gartenraute, *Ruta graveolens*, mit Wasser gewonnen, wurde bislang nach dem Vorgange von CAHOURS und GERHARDT als Caprinaldehyd, $C^{20}H^{20}O^2$, angesehen. Es ist nach GR. WILLIAMS neueren, von HALLWACHS bestätigten Untersuchungen hauptsächlich $= C^{22}H^{22}O^2$, und wird von WILLIAMS für Enodylaldehyd mit wenig Laurylaldehyd, von HALLWACHS für eine nicht zur Klasse der Aldehyde gehörige Verbindung angesehen.

Frische Raute liefert 3,4, trockne 18, trockne Blumen liefern 15, Samen 71,2 Gran Oel vom Pfunde. ZELLER (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 30). — Rohes Rautenöl ist grünlich gelb, riecht stark, unangenehm nach Raute, schmeckt scharf, bitterlich gewürzhaft. Spec. Gew. bei 18° = 0,837. Hält 77,5 Proc. C, 12,87 H und 9,56 O, WILL; 77,65 Proc. C, 12,80 H und 9,55 O. GERHARDT. — Die Anwesenheit von Rautenöl nimmt WAGNER an: im Leberthran, in der Butter, in fettem Käs und im Häring, insofern mit Vitriolöl erhitzter Leberthran, wenn derselbe mit überschüssigem Kalihydrat versetzt wird, Geruch nach Rautenöl entwickelt und das alkalische Gemisch beim Destilliren nach Raute riechende Oeltröpfchen liefert.

1. GERHARDT erhält durch gebrochene Destillation des Rautenöls, Beseitigen des zuerst übergehenden, wenigen sauerstofffreien Oels, und Auffangen des die Hauptmenge betragenden, bei 233° Uebergehenden Sein Caprol oder Caprinaldehyd. — Auch CAHOURS isolirt durch gebrochene Destillation von Rautenöl Seinen Caprinaldehyd, der nach Ihm zwischen 228 und 230° übergeht. — 2. WILLIAMS schüttelt Rautenöl mit wässrigem 2fach-schwefligsauren Ammoniak und erhält so die von Ihm als Verbindung von Enodyl- und Laurylaldehyd mit 2fach-schwefligsaurem Ammoniak betrachtete krystallische Masse, welche, nachdem sie von den übrigen Bestandtheilen des Rautenöls (einer dem Terpenthinöl isomeren und einer dem Borneol homologen Substanz) getrennt ist, bei ihrer Zerlegung Enodyl- und Laurylaldehyd liefert. Beide können durch gebrochene Destillation, aber nicht ganz vollständig, getrennt werden, wo zuerst das bei 213° siedende Enodyl-, später die vorhandene kleine Menge des bei 232° siedenden Laurylaldehyds übergeht. WILLIAMS. — 3. Käufliches Rautenöl lässt (wohl wegen Beimengung von Terpenthinöl) bei der gebrochenen Destillation viel zwischen 160 und 205°

siedende Producte übergehen, die nicht mit wässrigem 2fach-schwefligsauren Ammoniak erstarren. Die zwischen 205° und 240° übergehenden Antheile (fast den ganzen Rest betragend) erstarren mit wässrigem 2fach-schwefligsauren Ammoniak geschüttelt beim Stehen und Erkälten zur Krystallmasse, die mit Weingeist gewaschen, gepresst und mit Kalilauge zerlegt, Oel abscheidet. Wird dieses nochmals mit 2fach-schwefligsaurem Ammoniak geschüttelt und die entstandene Verbindung wieder zerlegt, so geht das so erhaltene Oel zwischen 213 und 216° über. HALLWACHS.

Eigenschaften. Farbloses Oel von schwachem, angenehmen Geruch nach Raute, WILL, HALLWACHS, das bei — 1 bis 2° völlig zu glänzenden Blättchen erstarrt. CAHOURS. Siedpunct vergl. oben. Spec. Gew. des zwischen 218 und 245° Uebergegangenen 0,831 bis 0,838. WILL. Dampfdichte = 5,83 GERHARDT, 7,822 WILL, 5,87 WILLIAMS.

Berechnung nac CAHOURS und GERHARDT.

20 C	120	76,92
20 H	20	12,82
2 O	16	10,26
$C^{20}H^{20}O^{2}$	156	100,00

Berechnung nach WILLIAMS.

	a.				b.	
22 C	132	77,64		24 C	144	78,26
22 H	22	12,94		24 H	24	13,04
2 O	16	9,42		2 O	16	8,70
$C^{22}H^{22}O^{2}$	170	100,00		$C^{24}H^{24}O^{2}$	184	100,00

	WILL.	GERHARDT.	CAHOURS.	WILLIAMS. a.	WILLIAMS. b.	HALLWACHS.
C	76,67	76,82	76,74	77,71	78,1	77,65
H	12,62	12,86	12,83	13,07	12,9	12,96
O	10,71	10,32	10,43	9,22	9,0	9,39
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00

	Maafs.	Dichte.		Maafs.	Dichte.		Maafs.	Dichte.
C-Dampf	20	8,3200		22	9,1520		24	9,9840
H-Gas	20	1,3860		2	1,5246		24	1,6632
O-Gas	1	1,1093		1	1,1093		1	1,1093
Caprinaldehyd	2	10,8753	Enodyl.	2	11,7859	Lauryl.	2	12,7565
	1	5,4076		1	5,8829		1	6,3782

Sämmtliche Analysen in Mittelzahlen. — WILL gab früher die Formel $C^{28}H^{28}O^{3}$. Das von WILLIAMS untersuchte Oel a ist Sein Enodyl-, b Sein Laurylaldehyd. HALLWACHS fand zwischen 205 und 240° übergehende Producte durchaus gleichartig zusammengesetzt.

Zersetzungen. 1. Schwach erwärmtes Rautenöl (nach 3 erhalten) ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender, wenig gefärbter Flamme. HALLWACHS. — Rautenöl wird durch *Iod* dickflüssig und braunroth, FLASCHOFF (*Br. Arch.* 33, 225) und bildet dabei kein dem Anisoin entsprechendes Product. WILL (*Ann. Pharm.* 65, 230). — 3. Verschluckt reichlich trockenes *Chlorgas*, entwickelt Wärme und Salzsäuregas und verdickt sich. WILL. — 4. Weingeistiges

Rautenöl (nach 1) wird durch Einleiten von *Salzsäuregas* ohne Aenderung seiner Zusammensetzung in Metacaprol verwandelt. GERHARDT. — 5. Rautenöl wird durch *rauchende Salpetersäure* unter Entwicklung von Salpetergas angegriffen, WILL, durch concentrirte Salpetersäure entweder in Caprinsäure, oder je nach Dauer der Einwirkung auch in Pelargon- (VI, 723), Capryl- (VI, 549) und Oenanthylsäure (VI, 358) verwandelt, denen auch noch Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt beigemengt sein können. CAHOURS. Mit gleichviel Wasser verdünnte Salpetersäure bildet Pelargonsäure, verdünntere auch Caprinsäure, GERHARDT; letztere bildet Pelargonsäure, bei längerem Kochen endlich auch etwas Korksäure und Sebacylsäure. WAGNER. (*J. pr. Chem.* 57, 435). Unter nicht genau bekannten Umständen kann auch Stickoxydpelargonsäure (VI, 725) erhalten werden. CHIOZZA. — 6. Bildet beim Stehen mit weingeistigem *Hydrothion-Ammoniak* nach einigen Tagen weifse glänzende Krystalle, welche beim Umkrystallisiren zersetzt werden. Diese sind wohl $C^{60}NH^{16}S^{4}$ und verhalten sich zum Caprinaldehyd, wie Thialdin zum Aldehyd der Essigsäure, da sie durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak, Caprinaldehyd und Hydrothion-Kali zerfallen. WAGNER. — Erhitzt man Rautenöl mit *Kalk-Kalihydrat* bis zum Sieden, so verharzt es, entwickelt kein Gas und lässt gelblichen Rückstand, der mit Salzsäure Harz und viel unverändertes Oel abscheidet. GERHARDT. — 8. Rautenöl bildet beim Destilliren mit 8 Th. *Chlorkalk* und 24 Th. Wasser Chloroform. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485; *J. pr. Chem.* 56, 238). — 9. Wird durch Ueberleiten seines Dampfes über geschmolzenes *Chlorzink* in einen Kohlenwasserstoff verwandelt. GERHARDT. — 10. *Ammoniakalische Silberlösung* wird beim Kochen mit Rautenöl rasch reducirt. GERHARDT. Kocht man mit überschüssiger ammoniakalischer Silberlösung, so lange noch Silber reducirt wird, so wird aus dem Filtrat durch wässriges Kali Silberoxyd gefällt, welches beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure etwas metallisches Silber lässt, und die vom Silberoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält etwas Caprinsäure. WAGNER. — Aus diesen Versuchen schliefst WAGNER auf das Dasein einer der Aldehydsäure (IV, 614) entsprechenden caprinyligen Säure = $C^{20}H^{20}O^{3}$, hypothetisch trocken = $C^{20}H^{19}O^{2}$. Vergl. IV, 614. — 11. Rautenöl färbt sich in Berührung mit trocknem *Nitroprussidkupfer* braungelb und bildet aschgrauen Absatz. HEPPE (*N. Br. Arch.* 89, 57). —

Verbindungen. Rautenöl löst sich in *Vitriolöl* mit schön braunrother Farbe und wird durch Wasser wieder farblos abgeschieden. WILL. — Wird durch *Salzsäuregas* kaum verändert, dadurch braun gefärbt, aber durch Schütteln mit Wasser wieder entfärbt. WILL.

Mit Ammoniak. — $NH^{3}, C^{20}H^{20}O^{2}$? Sättigt man in Weingeist gelöstes Rautenöl bei niedriger Temperatur mit Ammoniak, so entsteht weifse Krystallmasse, die bei etwa 0° unter Schmelzen in Ammoniak und Rautenöl zerfällt. WAGNER. Diese Krystalle betrachtet WAGNER als Caprinaldehyd-Ammoniak. — Zersetzung des Caprinaldehyd-Ammoniaks durch Hydrothion VII, 444, oben.

Mit 2fach-schwefligsaurem Ammoniak. 1. Man leitet schweflige Säure durch weingeistiges Rautenöl-Ammoniak, wo sich nach mehrtägigem Stehen bei starker Kälte Krystallblätter absetzen. WAGNER. — 2. Man schüttelt Rautenöl mit wässrigem 2fach-schwefligsaurem Ammoniak von 29° BAUMÉ, bis das anfangs butterartige

Gemenge erstarrt ist und krystallisirt aus warmem Weingeist um. — Wird auch durch Einleiten von Ammoniak und schwefliger Säure in weingeistiges Rautenöl in Krystallblättchen erhalten. Bertagnini. — Weifse glänzende Blättchen. Wagner. Zusammengewachsene, durchsichtige Schuppen, die sich fettig anfühlen und etwas nach Rautenöl riechen. Bertagnini. Zerfällt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Wagner. Wird durch Erhitzen der wässrigen Lösung leicht unter Ausscheidung von Rautenöl zerlegt, nicht bei Gegenwart schwefligsaurer Salze. Bildet mit Brom in wässriger Lösung Schwefelsäure und ein schweres bromhaltiges Oel von eigenthümlichem Geruch. Bertagnini. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Weingeist. Wagner. Löst sich in Wasser und Weingeist. Bertagnini.

Berechnung nach Bertagnini.			Bertagnini.	Wagner.
20 C	120	43,96	44,12	
N	14	5,13		5,00
27 H	27	9,89	9,71	
2 S	32	11,72	11,41	13,83
10 O	80	29,30		
$C^{20}H^{20}O^2,NH^3,2SO^2+Aq.$	273	100,00		

Berechnung nach Wagner.		
20 C	120	50,63
N	14	5,91
23 H	23	9,71
2 S	32	13,50
6 O	48	20,25
$C^{20}H^{20}O^2,NH^3,2SO^2$	237	100,00.

Mit 2fach-schwefligsaurem Kali. — Man schüttelt Rautenöl mit wässrigem 2fach-schwefligsauren Kali von 28—30 Baumé, wo sich nach mehrstündiger Einwirkung eine krystallische Masse bildet. — Löst sich ziemlich leicht in siedendem Weingeist, beim Abkühlen der Lösung scheiden sich Schuppen aus. Bertagnini.

Mit 2fach-schwefligsaurem Natron. — Rautenöl mit wässrigem 2fach-schwefligsauren Natron von 27° Baumé in Berührung bildet eine butterartige Masse, welche mit der Zeit krystallisch wird. — Glänzende Krystallschuppen, die sich fettig anfühlen, nach Rautenöl schmecken und nach Obst riechen. Die concentrirte, nicht die verdünnte Lösung in siedendem Weingeist erstarrt beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse, die sich innerhalb 24 Stunden in zarte, zu kugelförmigen Krystallmassen concentrisch geordnete Blättchen verwandelt. Bertagnini.

Metacaprol.

Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 105.

Wird Rautenöl (nach VII, 442. 1) in 3 bis 4 Maafs Weingeist gelöst und Salzsäuregas im Ueberschuss eingeleitet, so scheidet das braune und rauchende Gemenge, wenn es nach dem Abdestilliren der flüchtigsten Antheile mit Wasser vermischt wird, Metacaprol ab.

Oel von höchst angenehmem Obstgeruch. Erstarrt nach einiger Zeit krystallisch, bei einer Temperatur, bei welcher das Rautenöl flüssig bleibt, und schmilzt wieder bei 13°. Siedet zwischen 230 bis 235°.

			GERHARDT.
20 C	120	76,92	77,10
20 H	20	12,82	12,95
2 O	16	10,26	9,95
$C^{20}H^{20}O^2$	156	100,00	100,00

Isomer mit Caprinaldehyd. GERHARDT.

Löst sich in kaltem *Vitriolöl* fast ohne Färbung. Erhitzt man das Gemenge, so bildet sich eine gepaarte Säure, deren Barytsalz in Wasser löslich ist. — Wird durch *Aetzkali* und *salpetersaures Silberoxyd* nicht verändert. GERHARDT.

Sauerstoffkern $C^{20}H^{18}O^2$.

Sebacyl- oder Fettsäure.



$$C^{20}H^{18}O^8 = C^{20}H^{18}O^2,O^6.$$

THENARD (1802). *Ann. Chim.* 39, 193; *Scher. J.* 8, 127.
V. ROSE. *A. Gehl.* 275, 3, 170.
BERZELIUS. *N. Gehl.* 2, 275. — Lehrbuch. 3. Aufl. 8, 667.
DUMAS u. PELIGOT. *Ann. Chim. Phys.* 57, 332; *Ann. Pharm.* 14, 73.
REDTENBACHER. *Ann. Pharm.* 35, 188.
ST. EVRE. *N. Ann. Chim. Phys.* 20, 93; *J. pr. Chem.* 41, 144.
SCHLIEPER. *Ann. Pharm.* 70, 121; *Pharm. Centr.* 1849, 459.
BOUIS. *Compt. rend.* 33, 141. — *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 100. — 48, 99; *Ann. Pharm.* 80, 303. — 97, 34.
W. MAYER. *Ann. Pharm.* 83, 143. — 95, 160.
ROWNEY. *Quart. J. chem. Soc.* 4, 334; *Ann. Pharm.* 82, 123; *J. pr. Chem.* 55, 325.
CARLET. *Compt. rend.* 37, 129; *J. pr. Chem.* 60, 181; *N. J. Pharm.* 24, 176.

Acide sèbacique, *Brenzölsäure*, *Pyroleinsäure*. — Von THENARD 1802 entdeckt, welcher zugleich zeigte, dass das von v. CRELL (*Crell chem. J.* 1, 60; 2, 112; 4, 47) und GUYTON MORVEAU Fettsäure genannte Destillationsproduct des thierischen Fetts, theils Essig-, theils Salzsäure sei. THENARD's Versuche wurden von V. ROSE bestätigt. BERZELIUS hielt die Fettsäure THENARD's für identisch mit Benzoesäure, was durch DUMAS' u. PELIGOT's Analyse widerlegt wurde.

Die Ipomsäure MAYER's (nicht SANDROCK's; *N. Br. Arch.* 64, 164) stimmt in ihren meisten Verhältnissen mit der Sebacylsäure überein, aber zeigt einen anderen Schmelzpunkt und gegen einige Basen ein abweichendes Verhalten, daher die über sie gemachten Angaben besonders aufgeführt sind.

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation von Schweinefett, THENARD, fettem Oel, BERZELIUS, und anderen Fetten, insofern diese Oelsäure enthalten, daher auch bei der trocknen Destillation der Oelsäure. REDTENBACHER. — 2. Beim Destilliren von ricinölsaurem Kali oder Ricinusöl mit überschüssigem Kalihydrat geht unter Entwicklung von Wasserstoff Caprylalkohol (VI, 543) über und sebacylsaures Kali bleibt im Rückstande. BOUIS. Man erhält hauptsächlich dann Sebacylsäure, wenn man mit viel überschüssigem Alkali rasch bis zum Schmelzen desselben erhitzt, während bei langsamem Erhitzen auf höchstens 225—230° weder Sebacylsäure, noch Caprylalkohol, sondern die Säure $C^{20}H^{18}O^4$ und Caprylaldehyd gebildet werden. BOUIS. — LIMPRICHT (*Privatmittheilung*) erhielt bei Ueberschuss von Alkali stets Sebacylsäure, mochte Caprylalkohol oder Caprylaldehyd übergehen, ebenso MALAGUTI (*Cimento* 4, 401; *Lieb. Kopp.*

56, 579.) — 3. Bei längerem Kochen von Rautenöl mit verdünnter Salpetersäure. WAGNER. (*J. pr. Chem.* 57, 435). — 4. Convolvulinsäure, Convolvulinolsäure, Ialappin, Ialappinsäure und Ialappinolsäure liefern mit mäfsig starker oder mit rauchender Salpetersäure behandelt Ipomsäure und Oxalsäure. MAYER.

Darstellung. Die Methode II ist die vortheilhafteste. — I. *Aus Olivenöl, Schweinefett oder anderen, Oelsäure haltenden Fetten.* — Am besten dient die rohe Oelsäure der Stearinfabriken. REDTENBACHER. 1. Man destillirt das Fett für sich, behandelt das Destillat wiederholt mit heifsem Wasser, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation. — Oder man fällt die durch Behandeln mit heifsem Wasser erhaltene Lösung mit Bleizuckerlösung, sammelt den Niederschlag und zersetzt ihn durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, wo die Sebacylsäure als geschmolzene Masse aufsteigt, die man abnimmt, mit kaltem Wasser wäscht und aus kochendem umkrystallisirt. THENARD. Auch REDTENBACHER gewinnt aus den Destillationsproducten der Fette die Sebacylsäure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren, bis sie weifs und geruchlos. BERZELIUS wäscht das Destillat von fettem Oel zur Abscheidung von Essigsäure mit kaltem Wasser und kocht es dann mit grobem Pulver von kohlensaurem Kalk, wo nur die Sebacylsäure, nicht die übrigen Säuren, in Kalksalz übergeht. Nach lange fortgesetztem Kochen wird die Lösung filtrirt, mit Kohle geruchlos gemacht, und mit Salpetersäure gefällt, wo die Sebacylsäure niederfällt, welche durch Waschen mit kaltem, Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, endlich durch Sublimation in dem zum Sublimiren von Benzoesäure dienenden Apparate gereinigt wird.

2. Man kocht das Destillat der rohen Oelsäure des Handels wiederholt mit Wasser aus, sättigt die Auszüge mit kohlensaurem Natron, verdunstet zur Trockne und zieht dem Rückstande beigemengtes capryl- und caprinsaures Natron mit heifsem absoluten Weingeist aus. Das ungelöst gebliebene sebacylsaure Natron wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und die niederfallende Sebacylsäure durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. — So oder nach anderen Methoden erhaltene, noch gelb gefärbte Sebacylsäure wird durch einmaliges Aufkochen mit 5—6 Theilen Salpetersäure und Eingiefsen der Lösung in viel kochendes Wasser beim Erkalten rein und krystallisirt erhalten. SCHLIEPER.

II. *Aus Ricinusöl.* Man zersetzt den bei Darstellung von Caprylalkohol (VI, 543) in der Retorte bleibenden Rückstand mit Salzsäure und entzieht dem Gemenge von sich unlöslich ausscheidenden Säuren die Sebacylsäure durch kochendes Wasser. BOUIS. — PETERSEN kocht den Rückstand mit Wasser aus, colirt, fällt durch wenig Salzsäure zuerst die fremden fetten Säuren, dann nach dem Abfiltriren dieser die Sebacylsäure durch Salzsäure im Ueberschuss und reinigt durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser mit Hülfe von Thierkohle. (*Ann. Pharm.* 103, 184).

Eigenschaften. Weifse, perlglänzende Nadeln, der Benzoesäure sehr ähnlich. REDTENBACHER. Kann unter Umständen in langen, grofsen, sehr glänzenden Blättern erhalten werden. THENARD. Voluminös und federleicht. BERZELIUS. — Ipomsäure ist blendend weifs, federleicht, erscheint unter dem Mikroskop in dünnen farblosen Nadeln, die theils büschelförmig vereinigt sind, theils frei liegen, zuweilen in sehr dün-

nen, biegsamen Blättchen. MAYER. Sebacylsäure schmilzt bei 125°, ST. EVRE, 127° REDTENBACHER, MAYER, BOUIS, zum farblosen Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrt und in höherer Temperatur theils pulverförmig, theils kleinblättrig sublimirt, in der Regel unter einiger Zersetzung und Zurücklassung von wenig Kohle. BERZELIUS. REDTENBACHER. Ipomsäure schmilzt bei 104° zum farblosen Oel, das leichter als Wasser ist und krystallisch erstarrt, sie sublimirt zwischen 2 Uhrgläsern in sehr feinen, verhältnissmäfsig kurzen, strahlenförmig um einen Punkt gruppirten Nadeln unter Zurücklassung von wenig Kohle, während ebenso sublimirte Sebacylsäure deutlichere und gröfsere Krystalle bildet. MAYER. Spec. Gew. der geschmolzenen Sebacylsäure = 1,1317. CARLET. Geruchlos, THENARD, riecht schwach brenzlich. BERZELIUS. Der Dampf der Sebacylsäure und der Ipomsäure wirkt eingeathmet kratzend. REDTENBACHER, MAYER. Schmeckt schwach säuerlich, THENARD, stechend, nicht besonders sauer, BERZELIUS. Röthet stark Lackmus, THENARD, schwach. REDTENBAHCER. Ipomsäure ist geruchlos, schmeckt stechend-sauer, hinterher reizend, reagirt schwach sauer und wird beim Reiben stark electrisch. MAYER.

			DUMAS u. PELIGOT. Mittel.	REDTENBACHER.	ST. EVRE.
20 C	120	59,40	59,52	59,52	59,30
18 H	18	8,91	9,08	8,90	9,04
8 O	64	31,69	31,40	30,90	31,66
$C^{20}H^{18}O^8$	202	100,00	100,00	100,00	100,00

	MAYER. Mittel. a.	MAYER. Mittel. b.	BOUIS.	CARLET. Mittel.
C	59,44	59,20	60,52	59,25
H	9,01	8,97	8,97	9,07
O	31,55	31,83	30,51	31,68
	100,00	100,00	100,00	100,00

BOUIS und CARLET untersuchten aus Ricinusöl dargestellte Sebacylsäure, MAYER Ipomsäure, a. aus Convolvulin- und Convolvulinolsäure, b. aus Ialappin, Ialappinsäure und Ialappinolsäure erhalten. Die von Ihm gegebene Formel, $C^{10}H^9O^4$, ist hier nach den Grundsätzen des Handbuchs verdoppelt.

Zersetzungen. 1. Ipomsäure verflüchtigt sich beim *Erhitzen* auf Platinblech in weifsen Nebeln, die schwierig mit schwach leuchtender Flamme brennen. MAYER. (Vergl. auch VII, 448, oben).

2. *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. löst Sebacylsäure erst beim Erwärmen, entwickelt rothe Dämpfe, färbt sich orangeroth und verwandelt sie bei längerem Kochen und Ersatz der verbrauchten Salpetersäure langsam in Brenzweinsäure (V, 596), SCHLIEPER; in Bernsteinsäure, CARLET; in ein Gemenge von Bernsteinsäure und Oxypyrolsäure, ($C^7H^6O^5$) ARPPE (*Ann. Pharm.* 95, 242); von Bernsteinsäure, Pimelinsäure (VI, 367) und vielleicht auch Adipinsäure. WIRZ. (*Ann. Pharm.* 104, 280). Nach 2 bis 3-stündigem Kochen mit Salpetersäure ist noch die meiste Sebacylsäure unverändert, und erst nach 8tägigem Kochen

ist die Zersetzung vollständig. SCHLIEPER. — Ipomsäure wird durch mehrtägiges Erhitzen mit starker Salpetersäure im Wasserbade nicht verändert und scheidet sich beim Verdampfen der Salpetersäure unverändert ab. MAYER. — 3. Wird durch *Fünffachchlorphosphor* angegriffen unter Bildung von Salzsäuregas, Chlorphosphorsäure und Sebacylsäureanhydrid. GERHARDT u. CHIOZZA (*Compt. rend.* 30, 1050; *Ann. Pharm.* 87, 294). — 4. *Chlor* wirkt auf Sebacylsäure nur im Sonnenlichte und bildet zwei gelbe, bei Mittelwärme teigige Substitutionsproducte $C^{20}ClH^{17}O^{8}$ und $C^{20}Cl^{2}H^{16}O^{8}$. CARLET. — 5. Liefert bei der *trocknen Destillation* ihres *Kalksalzes* unter Entwicklung von Wasserstoffgas ein Oel, welches zwischen 80 und 200° siedet. Beim Rectificiren desselben geht bei 85 - 90° angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit über, welche Propionaldehyd zu enthalten scheint, dann bei 156—200° Oenanthol (VI,353). CALVI (*Ann. Pharm.* 91, 110). Beim Destilliren von sebacylsaurem Kalk mit *überschüssigem Kalk* wird Sebacin (VII,402) erhalten und zwischen 80 und 280° siedendes Oel. Letzteres lässt beim Rectificiren zuerst ein Product übergehen, welches mit Salpetersäure Nitrofune bildet, also wohl Fune enthält, dann zwischen 90 und 100° Propionaldehyd und bei 160° Oenanthol, insofern das bei diesen Temperaturen Uebergehende mit Salpetersäure Propionsäure und Oenanthylsäure liefert. PETERSEN. (*Ann. Pharm.* 103, 184). Zerfällt beim Destilliren mit überschüssigem *Baryt* in kohlensauren Baryt und einen zwischen 125 und 130°, gröfstentheils bei 127° siedenden Kohlenwasserstoff, $C^{16}H^{18}$. A. RICHE (*Par. Soc. Bull.* 1,88.—*Chim. pure* 2,127). — 6. Wird *weingeistige* Sebacylsäure mit *Salzsäuregas* behandelt, so entsteht ein Oel, welches mit Ammoniak Sebamid und Sebaminsäure bildet, also wohl ein Gemenge von Sebacylvinester und Weinsebacylsäure ist. Vergl. VII, 454. ROWNEY.

Verbindungen. Sebacylsäure löst sich wenig in kaltem *Wasser*. Sie löst sich reichlich in kochendem Wasser, THENARD, nach allen Verhältnissen, BERZELIUS, so dass die Lösung beim Erkalten gesteht. Ipomsäure löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser. MAYER.

Die Sebacylsäure ist zweibasisch. Ihre *halbsauren (neutralen) Salze* sind $C^{20}M^{2}H^{16}O^{8}$. Die einfach-sauren (*sauren*) Salze sind mit Ausnahme des Ammoniaksalzes leicht zersetzbar. CARLET. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und bildet mit ihnen leicht lösliche Salze, deren Lösung die Salze der alkalischen Erden und der schweren Metalloxyde (nicht die Eisenoxydulsalze, BERZELIUS) fällt. Säuren scheiden aus ihnen die Sebacylsäure und machen concentrirte Lösungen gestehen. Die wässrige Sebacylsäure fällt nicht das Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser. Sie fällt die Blei-, Silber- und Quecksilberoxydsalze. THENARD. Die aus Markfett erhaltene Sebacylsäure fällt die Blei- und Silbersalze nicht, oder nur wenn sie aus Markfett bereitet war, welchem Häute oder Geäder anhingen. BERZELIUS. Auch fand BERZELIUS, dass das sebacylsaure Kali durch absoluten Weingeist in 2 Theile zerfällt, und dass nur die Säure des unlöslichen, nicht die des löslichen Salzes die Blei- und Silbersalze fällt. Indess gelang es REDTENBACHER nicht, aus seinem sebacylsauren Kali durch absoluten Weingeist ein Salz auszuziehen, dessen Säure Quecksilberoxydul und Silberoxydsalze nicht gefällt hätte.

Die *ipomsauren Salze* sind mit Ausnahme der ipomsauren Alkalien schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Ipomsaures Am-

moniak fällt Bleisalze weifs, salzsaures Eisenoxyd fleischroth, Kupferoxydsalze blaugrün und Silbersalze weifs. Es erzeugt mit Zweifach-Chlorplatin gelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst, beim Erkalten wieder ausscheidet und dann nach längerem Stehen krystallisch wird. — Sie werden beim Reiben electrisch. MAYER.

Sebacylsaures Ammoniak. a. *Halb.* — Undeutliche, leicht in Wasser lösliche Krystalle, die beim Trocknen unter Ammoniakverlust sauer werden. REDTENBACHER. Liefert bei der trocknen Destillation Sebaminsäure. KRAUT.

b. *Einfach.* — Die leicht erfolgende Lösung von Sebacylsäure in überschüssigem Ammoniak verliert beim Verdunsten Ammoniak und lässt einfach-saures, in Wasser schwer lösliches Salz. Krystallisirt aus kochendem Wasser beim langsamen Abkühlen in spitzigen, federartigen Krystallen, beim raschen Erkälten in kleinen Körnern. Löst sich schwer in Weingeist. BERZELIUS. — Mit wässrigem Ammoniak gesättigte Ipomsäure verliert bei freiwilligem Verdunsten oder im Wasserbade fortwährend Ammoniak und liefert weifses blumenkohlartiges Salz, wohl $C^{20}H^{17}O^7,NH^4O$, also einfach-ipomsaures Ammoniak. MAYER.

Sebacylsaures Kali.— Halb.— Durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali. Kleine körnige Warzen. REDTENBACHER. Zerfliefst nicht an der Luft. THENARD. REDTENBACHER. Löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Weingeist. REDTENBACHER.

			REDTENBACHER.
20 C	120	43,11	43,00
2 KO	94,4	33,91	
16 H	16	5,74	5,95
6 O	48	17,24	
$C^{20}K^2H^{16}O^8$	178,4	100,00	

Durch Behandeln des halb-sebacylsauren Kalis mit Sebacylsäure konnte REDTENBACHER ein einfach-sebacylsaures Kali nicht erhalten.

Sebacylsaures Natron ist dem Kalisalze ähnlich, doch etwas leichter löslich in Wasser. REDTENBACHER. Löst sich nicht in absolutem Weingeist. SCHLIEPER.

Sebacylsaurer Kalk. — *Halb.* — Chlorcalciumlösung fällt sebacylsaures Ammoniak. Der in Wasser ziemlich schwer lösliche Niederschlag wird bei freiwilligem Verdunsten seiner sehr verdünnten Lösung in weifsen, glänzenden, krystallischen Schuppen erhalten. REDTENBACHER. Der aus sebacylsaurem Ammoniak durch Chlorcalcium erhaltene Niederschlag ist sogleich krystallisch, während der aus ipomsaurem Ammoniak erhaltene erst nach längerem Stehen krystallisch wird. MAYER. — Zersetzung des Kalksalzes bei der trocknen Destillation (vergl. VII, 449).

			REDTENBACHER.
20 C	120	50,00	49,49
2 CaO	56	23,33	22,91
16 H	16	6,67	6,76
6 O	86	20,00	20,84
$C^{20}Ca^2H^{16}O^8$	240	100,00	100,00

Sebacylsaures Bleioxyd. — Der weifse, in Wasser unlösliche Niederschlag, den sebacylsaures Kali in Bleizuckerlösung erzeugt,

wird durch Ammoniak in basisches Salz verwandelt. Berzelius. — Durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit ipomsaurem Ammoniak erhalten, weifses, in Wasser unlösliches Pulver, das nach dem Trocknen über Vitriolöl 54,70 Proc. Bleioxyd hält, also $C^{20}Pb^{2}H^{16}O^{8}$ ist. (Rechnung = 54,00 PbO.) Mayer.

Sebacylsaures Eisenoxyd. — Durch doppelte Zersetzung erhalten, fleischfarbener Niederschlag. Löst sich beim Behandeln mit wässrigem kohlensauren Ammoniak oder Aetzkali zum Theil mit rother Farbe und lässt sehr basisches Salz. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich unter Aufblähen. Berzelius.

Sebacylsaures Kupferoxyd. — Der Niederschlag, welchen lösliche sebacylsaure Salze in wässrigem schwefelsauren Kupferoxyd erzeugen, ist bläulich und wird anfangs wieder aufgelöst, aber auf Zusatz von mehr sebacylsaurem Salz beständig und wird beim Trocknen schön grün. Die abfiltrirte Flüssigkeit bedeckt sich beim freiwilligen Verdunsten mit einer grünen Krystallrinde und setzt grüne Körner ab. Berzelius. — Man fällt essigsaures Kupferoxyd mit ipomsaurem Ammoniak und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. Hält 29,92 Proc. Kupferoxyd, der Formel $C^{20}Cu^{2}H^{16}O^{8}$ entsprechend (Rechnung 30,30 CuO). Mayer.

Sebacylsaures Silberoxyd. — *Halb.* — Salpetersaures Silberoxyd wird durch sebacylsaures (ipomsaures, Mayer) Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen und im Vacuum bei 120°, Dumas u. Peligot, über Vitriolöl, Mayer, getrocknet.

Weifser, käsiger Niederschlag. Redtenbacher. Weifses, ziemlich leichtes Pulver. Mayer. Gibt beim Erhitzen im Glasrohr metallisches Silber und Sublimat von Sebacylsäure, Redtenbacher, von Ipomsäure. Mayer. Löst sich schwer in Wasser, Redtenbacher, nicht. Mayer. Löst sich schwer in Weingeist und Aether. Mayer.

			Redtenbacher.	Mayer.
20 C	120	28,84	29,19	29,14
2 AgO	232	55,76	55,45	54,89
16 H	16	3,84	3,97	4,02
6 O	48	11,56	11,39	11,95
$C^{20}Ag^{2}H^{16}O^{8}$	416	100,00	100,00	100,00

Hält 54,9 Proc. Silberoxyd. Dumas u. Peligot.

Sebacylsäure löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *fetten* und *flüchtigen Oelen*. Berzelius. Ipomsäure löst sich leicht in Weingeist und Aether. Mayer.

Sebacylformester.



$$C^{24}H^{22}O^{8} = 2C^{2}H^{3}O,C^{20}H^{16}O^{6}.$$

Henry Carlet (1853). *Compt. rend.* 37, 129; *N. J. Pharm.* 24, 176; *J. pr. Chem.* 60, 181; *Pharm. Centr.* 1853, 669; *Chem. Gaz.* 1853, 324.

Ether méthylsébacique.

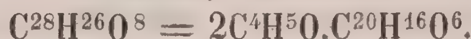
Bildung und Darstellung. Man löst Sebacylsäure in Vitriolöl, fügt vorsichtig Holzgeist hinzu, indem man durch Umschütteln und Er-

kälten zu starkes Erhitzen vermeidet, fällt den gebildeten Formester durch Wasser, wäscht ihn anfangs mit alkalischem, dann mit reinem Wasser und lässt ihn aus Weingeist krystallisiren.

Schöne Nadeln, die bei 25°,5 schmelzen, bei 285° ohne Zersetzung kochen. Im festen Zustande schwerer, geschmolzen leichter als Wasser. Riecht sehr schwach.

Wird durch *Ammoniak* in Sebamid und Holzgeist, durch *Kalihydrat* in sebacylsaures Kali und Holzgeist verwandelt.

Sebacylvinester.



$$C^{28}H^{26}O^8 = 2C^4H^5O,C^{20}H^{16}O^6.$$

Redtenbacher (1840). *Ann. Pharm.* 35, 193.

Fettsaures Aethyloxyd. Fettnaphta.

Bildung und Darstellung. Man löst Sebacylsäure in wenig Weingeist, leitet in die Lösung Hydrochlor bis zur Sättigung und verflüchtigt gebildeten Chlorvinafer durch gelindes Erwärmen. Der Rückstand wird mit Wasser, dann mit wässrigem kohlensauren Natron gewaschen, mittelst Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Redtenbacher. — Durch Einwirkung von Hydrochlor auf weingeistige Sebacylsäure wird ein Gemenge von Sebacylvinester und Weinsebacylsäure erhalten. Rowney (*Ann. Pharm.* 82, 124).

Eigenschaften. Farbloses Oel, leichter als Wasser. Erstarrt bei —9° krystallisch. Kocht über 100°, Redtenbacher, bei 308°, Carlet (*Compt. rend.* 37, 130). Riecht angenehm nach Melonen.

			Redtenbacher.
28 C	168	65,12	64,45
26 H	26	10,08	10,24
8 O	64	24,80	25,31
$2C^4H^5O,C^{20}H^{16}O^6$	258	100,00	100,00

Wird durch *Kalihydrat* in Weingeist und sebacylsaures Kali zerlegt, Redtenbacher, durch *Ammoniak* nach längerer Einwirkung in Sebamid verwandelt. Rowney.

Löst sich nicht in kaltem *Wasser*, aber sehr leicht in *Weingeist*. Rowney.

Sebin.



$$C^{32}H^{30}O^{16} = 2C^6H^7O^5,C^{20}H^{16}O^6.$$

M. Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 293.

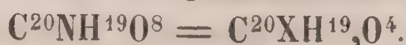
Bildung. 1. Sebacylsäure bildet bei 200° längere Zeit mit Glycerin in Berührung wenig neutrales, krystallisirbares Sebin. $C^{20}H^{18}O^8 + 2C^6H^8O^6 = C^{32}H^{30}O^{16} + 4HO$. — 2. Bei Einwirkung von Salzsäuregas auf ein auf 100° erwärmtes Gemisch von Sebacylsäure und Glycerin wird reichlich flüssiges und mit Chlorhydrin, $C^6H^7ClO^4$, gemengtes Sebin erhalten, das nach starkem Trocknen bei 120° nach einigen Tagen theilweise erstarrt und bei —40° völlig fest wird.

			Berthelot.
32 C	192	54,85	52,7
30 H	30	8,57	9,6
16 O	128	36,58	37,7
$2C^6H^7O^5,C^{20}H^{16}O^6$	350	100,00	100,0

Bildet beim *Erhitzen* Acroleïn. — Wird durch *Bleioxyd* in Sebacylsäure und Glycerin, durch weingeistige Salzsäure in Sebacylvinester und Glycerin zerlegt. M. BERTHELOT.

Nitrokern $C^{20}XH^{19}$.

Nitrocaprinsäure.



$$C^{20}NH^{19}O^{8} = C^{20}XH^{19},O^{4}.$$

WIRZ (1857). *Ann. Pharm.* 107, 289.

Wird nach VI, 575 mit Nitrocaprylsäure gemengt erhalten, von welcher sie nicht vollständig getrennt werden kann.

Wird die Lösung dieses Gemenges in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd in 3 Portionen fractionirt gefällt, so enthält der zuerst entstandene Niederschlag 28,89 bis 29,3 Proc. Silber, der dann entstehende 32,8 bis 33,3 Proc., während der zuletzt entstehende 37,4 Proc. enthält, dem nitrocaprylsauren Silberoxyd entsprechend.

Nitrocaprinsaures Silberoxyd.			Wirz.	
20 C	120	37,1	33,57	35,97
N	14	4,3		
18 H	18	5,2	5,14	6,30
Ag	108	33,2	34,04	31,90
4 O	32	21,2		
$C^{20}AgXH^{18}O^{4}$	324	100,0		

Amidkern $C^{20}AdH^{19}$.

Capramid.



$$C^{20}NH^{21}O^{2} = C^{20}AdH^{19},O^{2}.$$

ROWNEY. *Ann. Pharm.* 79, 236.

Rutamid.

Man digerirt in Weingeist gelösten Caprinvinester mit starkem wässrigen Ammoniak, bis aller Ester verschwunden und völlig in Krystalle verwandelt ist, sammelt die Krystalle, von denen die Mutterlauge durch Verdunsten zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Weingeist und Fällen mit Wasser noch mehr liefert, und krystallisirt sie aus warmem verdünnten Weingeist um.

Farblose, glänzende Schuppen, die beim Trocknen Silberglanz annehmen. Schmilzt unter 100°.

			ROWNEY.
20 C	120	70,17	70,62
N	14	8,18	
21 H	21	12,28	12,17
2 O	16	9,37	
$C^{20}AdH^{19}O^{2}$	171	100,00	

Löst sich nicht in *Wasser* und in *Ammoniak*.

Löst sich leicht in kaltem *Weingeist* und wird durch Wasser in Nadeln gefällt. Löst sich leicht in *Aether*, daraus nicht wieder krystallisirend.

Sauerstoffamidkern $C^{20}AdH^{17}O^2$.

Sebaminsäure.



$C^{20}NH^{19}O^6 = C^{20}AdH^{17}O^2,O^4$.

Rowney (1851). *Quart. J. Chem. Soc.* 4, 334; *Ann. Pharm.* 82, 123; *J. pr. Chem.* 55, 325.

Fettaminsäure. Sebacylaminsäure.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Ammoniak auf Weinsebacylsäure. Rowney. — 2. Bei der trocknen Destillation des halb-sebacylsauren Ammoniaks. Kraut.

Darstellung. 1. Man digerirt das durch Einwirkung von Salzsäuregas auf weingeistige Sebacylsäure erhaltene ölige Gemenge von Sebacylvinester und Weinsebacylsäure in verschlossener Flasche mit starkem wässrigen Ammoniak mehrere Wochen, oder so lange bis das Oel in eine körnige Masse verwandelt ist, filtrirt das ausgeschiedene Sebamid von der die Sebaminsäure haltenden Flüssigkeit ab und wäscht es zur Entfernung der Mutterlauge. Man fällt aus den vereinigten und im Wasserbade eingeengten Flüssigkeiten die Sebaminsäure mit Salzsäure, sammelt und wäscht sie mit kaltem Wasser, löst sie in verdünntem wässrigen Ammoniak, wo noch etwas Sebamid zurückbleibt, filtrirt von diesem ab, fällt das Filtrat wieder mit Salzsäure und reinigt den erhaltenen und gewaschenen Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Wasser. Rowney. — 2. Man destillirt halb-sebacylsaures Ammoniak für sich, wo zuerst farbloses, dann gelbliches brenzliches Destillat erhalten wird, das man in Ammoniak löst, von etwas ausgeschiedenem Oel abfiltrirt und mit Salzsäure fällt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem umkrystallisirt. Kraut.

Eigenschaften. Abgerundete Körner. Rowney. Krystallische, weifse, pulvrige Masse. Kraut. Reagirt sauer. Rowney.

			Rowney. Mittel.	Kraut. Ueber Vitriolöl getr.
20 C	120	59,70	59,65	59,98
N	14	6,97	6,70	7,09
19 H	19	9,45	9,53	9,81
6 O	48	23,88	24,12	23,12
$C^{20}AdH^{17}O^6$	201	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Kochen mit *Kali* Ammoniak. Rowney. — 2. Bildet als Natronsalz mit *Chlorbenzoyl* zusammengebracht Kochsalz und ein durch Aether ausziehbares Oel, das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt, mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickelt, sich nicht in Wasser und Ammoniak löst, sondern beim Waschen mit letzterem nur etwas freie Säure abgibt. Kraut.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*.

Löst sich leicht in *Ammoniak*. Rowney. Entwickelt beim Kochen mit *kohlensaurem Kalk* Kohlensäure und bildet in Wasser wenig lösliches Kalksalz. Kraut. Die Lösung der Sebaminsäure in

Ammoniak fällt nicht die *alkalischen Erden*, sie fällt *essigsaures Bleioxyd*, sie fällt aus *salpetersaurem Silberoxyd* in Ammoniak und Salpetersäure löslichen Niederschlag. Rowney.

Sebaminsäure löst sich leicht in *Weingeist*. Rowney.

Sauerstoffamidkern $C^{20}Ad^2H^{16}O^2$.

Sebamid.



$$C^{20}H^{20}N^2O^4 = C^{20}Ad^2H^{16}O^2,O^2.$$

Rowney (1851). *Quart. J. Chem. Soc.* 4, 334; *Ann. Pharm.* 82, 123; *J. pr. Chem.* 55, 325.

H. Carlet. *Compt. rend.* 37, 128; *N. J. Pharm.* 24, 176; *J. pr. Chem.* 60, 181; *Pharm. Centr.* 1853, 669; *Chem. Gaz.* 1853, 324.

Fettsäureamid.

Bildung u. Darstellung. 1. Man reinigt das nach VII, 445 erhaltene Sebamid durch 2maliges Umkrystallisiren aus Weingeist. Rowney. — 2. Entsteht durch Einwirken von Ammoniak auf Sebacylformester. Carlet.

Eigenschaften. Harte, abgerundete Körner, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Neutral.

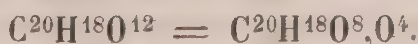
			Rowney. Mittel.
20 C	120	60,00	59,94
2 N	28	14,00	13,85
20 H	20	10,00	10,01
4 O	32	16,00	16,20
$C^{20}Ad^2H^{16}O^4$	200	100,00	100,00

Zersetzungen. Wird durch Wasser allmählich in sebacylsaures Ammoniak verwandelt. Carlet. Wird von kalter Kalilauge nicht angegriffen, aber entwickelt beim Kochen damit Ammoniak. Rowney.

Löst sich nicht in kaltem, ziemlich in kochendem *Wasser*. Löst sich nicht in *Ammoniak*. Löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in kochendem *Weingeist*. Rowney.

Stammkern $C^{20}H^{26}$; *Sauerstoffkern* $C^{20}H^{18}O^8$.

Anisoïnsäure.



$$C^{20}H^{18}O^{12} = C^{20}H^{18}O^8,O^4.$$

Limpricht u. Ritter (1856). *Ann. Pharm.* 97, 364; Ausz. *J. pr. Chem.* 68, 160 *Chem. Centr.* 1856, 446.

Bildung u. Darstellung. Erhitzt man Sternanisöl mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., so lange es noch auf der Säure schwimmt und schüttelt das Product mit erwärmtem wässrigen zweifach-schwefligsauren Natron, so krystallisirt beim Erkalten anisoïnsaures Natron. Dieses wird aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt, mit einer zur Zersetzung genau ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rück-

stand mit absolutem Weingeist ausgezogen, wo Anisoïnsäure in Lösung geht, die man durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt in Barytsalz, oder durch Digeriren mit kohlensaurem Silberoxyd in Silbersalz verwandelt. Durch Zerlegen des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder des Silbersalzes mit Salzsäure wird eine Lösung von Anisoïnsäure erhalten, die man durch Verdunsten zur Krystallisation befördert.

Eigenschaften. Scheidet sich aus warmen Lösungen beim Einengen in kleinen Blättchen, bei freiwilligem Verdunsten in kleinen dicken Tafeln aus, die bei etwa 120° schmelzen und stark sauer reagiren.

Zersetzungen. Bräunt sich beim *Erhitzen* auf Platinblech, entwickelt brenzlich und nach anisyliger Säure riechende Dämpfe, und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Nicht unzersetzt destillirbar, scheint bei der trocknen Destillation Sublimat von Anissäure zu geben (vergl. *Ann. Pharm.* 97, 366).

Verbindungen. Anisoïnsäure löst sich sehr leicht in *Wasser*.

Bildet mit Salzbasen die *anisoïnsauren Salze*.

Anisoïnsaures Natron. — Darstellung (VII, 456 oben.) Wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser in weifsen Krystallwarzen erhalten. Löst sich leicht in Wasser. Hält bei 100° getrocknet 8,9 Proc. Natrium, ist also $C^{20}NaH^{17}O^{12}$ (Rechnung = 8,9 Proc. Na).

Anisoïnsaurer Baryt. — Darstellung (VII, 456 oben). Leicht lösliche, dem Natronsalz ähnliche Warzen.

	Bei 100°.		Limpricht u. Ritter. Mittel.
20 C	120	39,78	39,44
B	68,6	22,74	22,39
17 H	17	5,65	5,44
12 O	96	31,83	32,73
$C^{20}BaH^{17}O^{12}$	301,6	100,00	100,00

Anisoïnsaures Silberoxyd. — Wird durch Zerlegung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd oder nach (VII, 456 oben) erhalten.

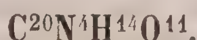
Krystallwarzen, die sich im feuchten Zustande am Lichte schwärzen.

Ueber Vitriolöl getrocknet.			Limpricht u. Ritter.
20 C	120	35,19	34,1
Ag	108	31,67	32,2
17 H	17	4,98	4,0
12 O	96	28,16	28,7
$C^{20}AgH^{17}O^{12}$	341	100,00	100,0

Anisoïnsäure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu den Verbindungen mit 20 At. Kohlenstoff.

Zersetzungsproduct aus Amalinsäure.



$C^{20}N^{4}H^{14}O^{11}$.

Rochleder u. Schwarz. *Wien. Acad. Ber.* 12, 190.

Amalinsäure (V, 824) löst sich in erwärmtem concentrirten 2fach-schwefligsauren Ammoniak mit blassgelber Farbe und scheidet beim Erhitzen unter

dunklerer Färbung der Lösung Nadeln aus, die nach einigem Sieden die Flüssigkeit zum Brei erstarren machen. Man lässt erkalten, sammelt, wäscht und presst diese Nadeln.

Weifse, seidenglänzende Nadeln, frei von Schwefel.

	Im Vacuum.		Rochleder u. Schwarz. Mittel.
20 C	120	43,17	43,24
4 N	56	20,14	20,27
14 H	14	5,04	5,38
11 O	88	31,65	31,11
$C^{20}N^4H^{14}O^{11}$	278	100,00	100,00

Färbt sich an feuchter (amoniakhaltiger) *Luft* rosenroth. — Zersetzt sich beim *Erhitzen*, stöfst farblosen und purpurfarbenen Rauch aus, aus Krystallgittern bestehend. — Zersetzt sich bei längerem Stehen mit *Zweifach-Chlorplatin*, scheidet lichtgelbe Krystalle aus, 58,77 Proc. Platin haltend, also wohl Reiset's Einfach-Chlorplatin-Ammoniak (III, 737; Rechnung 58,79 Proc. Pt). Vielleicht so: $C^{20}H^{14}N^4O^{11} + HO + PtCl^2 = N^2H^6PtCl + C^{20}H^8N^2O^{12}. + HCl$. Rochleder u. Schwarz.

Löst sich sehr leicht in *Säuren*, nicht in andern Flüssigkeiten. Die salzsaure Lösung fällt nicht Zweifach-Chlorplatin, auch nicht nach Zusatz von Aether-Weingeist.



Verbindungen, 22 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{22}H^{10}$; *Sauerstoffkern* $C^{22}H^4O^6$.

Graphitsäure.

$C^{22}H^4O^{10} = C^{22}H^4O^6,O^4$.

B. C. Brodie. *Ann. Pharm.* 114, 6.

Bildung. Bei wiederholtem Einwirken von chlorsaurem Kali und Salpetersäure auf Graphit.

Darstellung. Man mischt durch Kochen mit Säuren und Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel sorgfältig gereinigten Graphit innig mit 3 Th. chlorsaurem Kali, fügt soviel stärkste Salpetersäure hinzu, dass das Gemenge flüssig wird und stellt entweder ins Sonnenlicht, oder ins Wasserbad und erhitzt im letzteren Falle 3 bis 4 Tage auf 60°. Wenn sich nach Verlauf dieser Zeit keine gelben Dämpfe mehr entwickeln, schüttet man in viel Wasser, wäscht das Ungelöste durch Decanthiren fast völlig aus, trocknet es im Wasserbade und bringt es wieder mit denselben Mengen von Salpetersäure und chlorsaurem Kali zusammen, was man 4 Mal oder so oft wiederholt, als noch eine Veränderung der Substanz dadurch erzielt wird. Durch einmaliges, selbst sehr lange fortgesetztes Erwärmen mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure kann Graphit nicht völlig in Graphitsäure umgewandelt werden. — So bleibt der Graphitsäure etwa ein $\frac{1}{2}$ Proc. Asche beigemengt, zum Theil wohl aus den Glasgefäfsen stammend.

Eigenschaften. Vollkommen durchsichtige, dünne Krystalle, entweder des 2- und 2-gliedrigen oder des 2- und 1-gliedrigen Systems.

Reagirt schwach sauer.

Bei 100° oder im Vacuum.			Brodie. a.	Brodie. b.
22 C	132	61,11	60,74	61,04
4 H	4	1,85	1,85	1,85
10 O	80	37,04	37,41	37,11
$C^{22}H^4O^{10}$	216	100,00	100,00	100,00

a. Mittel aus 8 Analysen, b. Mittel aus denselben Analysen nach Abzug von ½ Proc. Asche. Die Formel ist vielleicht zu verdoppeln, insofern Brodie die Säure nach Analyse der Barytsalze für zweibasisch zu halten geneigt ist.

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim *Erhitzen* unter Explosion, Erglühen und Entwicklung von Gasen und lässt schwarzen, feinvertheilten Rückstand. — Vertheilt man Graphitsäure in über Natrium rectificirter Rangoon-Naphta von 270° Siedpunkt und erhitzt, so destillirt zwischen 100 und 200° viel Wasser über, während anfangs wenig, dann mehr Kohlensäure entweicht, die Naphta sich tief roth färbt und schwarzer Rückstand vom Ansehen der Kohle bleibt. Dieser Rückstand nach 3—4stündigem Erhitzen der Graphitsäure mit Naphta auf 250° gesammelt, wog 66,77 bis 66,98 Proc., aber enthielt noch Spuren durchsichtiger Krystalle, nach 14stündigem Erhitzen wog er 65,77 Proc. und war nun nach der Formel $C^{44}H^2O^8$ zusammengesezt. Brodie gibt folgende Zersetzungsformel als wahrscheinlich: 7 At. $C^{22}H^4O^{10} = 3C^{44}H^2O^8 + 12HO + 12CO^2 + 10CO$. (Aber diese gibt über das Verbleiben von 10 At. H keine Auskunft. Kr.) Bei Entstehung von 3 At. $C^{44}H^2O^8$ aus 7 At. Graphitsäure müssten 65,48 Proc. Rückstand erhalten werden.

Der schwarze Rückstand, durch Erhitzen von Graphitsäure mit Rangoon-Naphta bereitet, mit Aether und Weingeist gewaschen, hält im Mittel 80,13 Proc. C, 0,58 H und 19,29 O (bei kürzerem Erhitzen ist er etwas ärmer, bei längerem Erhitzen etwas reicher an Kohlenstoff), Rechnung 80,00 Proc. C, 0,60 H und 19,40 O. Durch Erhitzen der Graphitsäure für sich auf 280° erhalten, enthielt er 80,36 Proc. C, 0,71 H und 18,93 O. Wird derselbe im Stickgase längere Zeit auf 250° erhitzt, so verliert er 2,26 bis 2,30 Proc. Wasser und Spuren Kohlenoxyd, während 97,16 bis 97,38 Proc. Rückstand bleiben. Letzterer Rückstand hält im Mittel 81,82 Proc. C, 0,44 H und 17,74 O, ist also $C^{132}H^4O^{22}$ (Rechnung 81,48 Proc. C, 0,41 H und 18,41 O), und nach der Zersetzungsformel $3C^{44}H^2O^8 = C^{132}H^4O^{22} + 2HO$ gebildet. Wird er abermals stärker erhitzt, so findet Austreten von Kohlensäure und Kohlenoxyd statt, aber selbst nach mehrstündigem Rothglühen im Stickgase hält der Rückstand noch Wasserstoff und Sauerstoff.

2. Graphitsäure wird beim Uebergiefsen mit *Hydrothion-Ammoniak* oder *Schwefelkalium* unter Knistern zerlegt und bildet eine metallglänzende, graphitartige Substanz.

3. Sie wird in ähnlicher Weise beim Kochen mit sauren Lösungen von *Halb-Chlorkupfer* oder *Einfach-Chlorzinn* zerlegt.

Graphitsäure löst sich etwas in reinem *Wasser*, nicht in solchem, das Säuren oder Salze enthält.

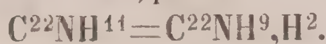
Sie verbindet sich mit den *Alkalien*. Mit verdünntem wässrigen *Ammoniak* geschüttelt wird sie zur durchsichtigen Gallerte, ohne sich aufzulösen und fällt auf Zusatz von Säuren als Gallerte, der Kieselsäure ähnlich nieder, die nach dem Trocknen im Vacuum das Gewicht der angewandten Graphitsäure zeigt.

Graphitsaurer Baryt. — Feuchte Graphitsäure mit Barytwasser geschüttelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, gab eine Verbindung, die 21,19 Proc. Ba hielt. Diese in Wasser vertheilt und

durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt, hielt bei 100° noch 13,30 Proc. Ba. Hiernach betrachtet BRODIE ersteres Salz als wesentlich $C^{22}H^{3}BaO^{10}$ enthaltend (Rechn. 24,13 Proc. Ba), letzteres als $C^{44}H^{7}BaO^{20}$ (Rechnung 13,73 Proc. Ba) und die Graphitsäure vielleicht als zweibasisch. — Die Barytsalze sind hygroskopisch und verpuffen beim Erhitzen mit Heftigkeit. BRODIE.

Stickstoffkern $C^{22}NH^{9}$.

Kryptidin.



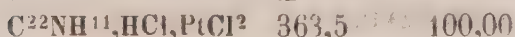
$C^{22}NH^{11} = C^{22}NH^{9},H^{2}$.

GR. WILLIAMS. *Trans. Roy. Soc. Edinb.* 21, 3. Th. 377; *Chem. Gaz.* 1856, 261 und 283; Ausz. *J. pr. Chem.* 69, 355; *Lieb. Kopp. Jahresb.* 1856, 537.

Nur als Platindoppelsalz bekannt.

Findet sich neben vielen anderen Producten im Steinkohlentheeröl und wird bei Darstellung von Chinolin nach VI, 602 in den bei etwa 274° siedenden Producten in kleiner Menge erhalten. Da diese indess noch Chinolin und Lepidin (VII, 98) enthalten, von denen das Kryptidin seiner kleinen Menge wegen durch gebrochene Destillation nicht völlig getrennt werden kann, so vermischt man die salzsaure Lösung des bei 274° Uebergegangenen mit 2fach-Chlorplatin, krystallisirt das (als teigige, bald krystallisch werdende, gelbe Masse) niederfallende Platinsalz aus kochendem Wasser um und wäscht es mit Aetherweingeist. Oder man behandelt das zwischen 270 und 274° Uebergegangene mit Salpetersäure, wobei sich ein unlösliches gelbes Pulver abscheidet und verwandelt erst dann in Platindoppelsalz.

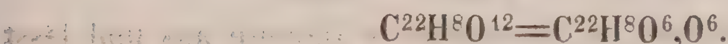
Platindoppelsalz.			WILLIAMS. Mittel.
22 C	132	36,31	35,89
N	14	3,85	
12 H	12	3,30	3,37
Pt	99	27,24	27,17
3 Cl	106,5	29,30	
$C^{22}NH^{11},HCl,PtCl^{2}$	363,5	100,00	



Kryptidin ist isomer mit Vinechinolin und Formelepidin.

Stammkern $C^{22}H^{14}$; *Sauerstoffkern* $C^{22}H^{8}O^{6}$.

Limettsäure.



$C^{22}H^{8}O^{12} = C^{22}H^{8}O^{6},O^{6}$.

H. VOHL. *N. Br. Arch.* 74, 16; Ausz. *Pharm. Centr.* 1853, 318.

Bildung. Entsteht neben Ameisen- und Essigsäure beim Einwirken von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Limettöl (VII, 284) und Rosmarinöl (VII, 357).

Darstellung. Man fügt Limettöl in kleinen Antheilen zu einem Gemisch von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wobei sich durch starke Wärmeentwicklung ein Theil des Oels verflüchtigt, den man auffängt und zurückgiefst. Nach beendigter Einwirkung verdünnt man mit Wasser, wäscht die als Harz ausgeschiedene Limett-

säure und reinigt sie durch wiederholtes Auflösen in wässrigem kohlensauren Kali, Fällen mit Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Weingeist.

Eigenschaften. Weifs, krystallisch. Verflüchtigt sich beim Erhitzen und beschlägt kalte Körper krystallisch. Geruch- und geschmacklos.

	Bei 100°.		Vohl. Mittel. a.	b.
22 C	132	55,93	55,79	55,97
8 H	8	3,39	3,46	3,43
12 O	96	40,68	40,85	40,60
$C^{22}H^8O^{12}$	236	100,00	100,00	100,00

a. aus Limettöl, b. aus Rosmarinöl. — Nach Vohl einbasisch und $C^{11}O^4O^6$.

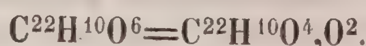
Limettsäure löst sich schwer in *Wasser*.

Limettsaures Silberoxyd. — Durch Fällen der mit wässrigem Ammoniak neutralisirten Säure mit Silbersalpeter. In Wasser schwerlösliches Pulver, das am Lichte schwarz wird. Hält 51,44 Proc. Silberoxyd ($C^{22}H^6Ag^2O^{12}$=51,56 Proc. AgO).

Limettsäure löst sich leicht in *Weingeist*.

Sauerstoffkern $C^{22}H^{10}O^4$.

Rottlerin.



$C^{22}H^{10}O^6 = C^{22}H^{10}O^4,O^2$.

Anderson. *Pharm. Centr.* 1855, 372; Ausz. aus *Edinb. New. Phil. Journ. new. ser.* 1, 300; *Lieb. Kopp.* 1855, 669.

Die sternförmigen Haare und Drüsen, welche die bohnengrofse Frucht der *Rottlera tinctoria* bedecken, als Farbmaterial in Ostindien gebräuchlich, enthalten Rottlerin, ferner eine flockige Substanz, $C^{40}H^{34}O^8$, und einen harzartigen Farbstoff, $C^{40}H^{30}O^{14}$.

Darstellung. Man erschöpft das Farbmaterial mit Aether und destillirt den meisten Aether ab, wo aus dem Rückstande Rottlerin krystallisirt.

Eigenschaften. Gelbe, seidenglänzende Krystalle.

			Anderson.
22 C	132	69,47	69,11
10 H	10	5,26	5,55
6 O	48	25,17	25,34
$C^{22}H^{10}O^6$	190	100,00	100,00

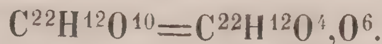
Schmilzt beim *Erhitzen*, stöfst stechende Dämpfe aus und lässt Kohle. — Wird durch *Brom* rasch unter Bildung eines nicht krystallisirbaren Substitutionsproducts entfärbt. — Bildet mit kaltem *Vitriolöl* gelbe Lösung, aber verkohlt mit heifsem unter Entwicklung von schwefliger Säure. — Wird durch *Salpetersäure* anfangs in gelbes Harz, endlich in Oxalsäure verwandelt.

Löst sich in *Wasser*; in *Alkalien* mit tief rother Farbe. Wird in weingeistiger Lösung nicht durch *Bleizucker* gefällt.

Löst sich wenig in kaltem *Weingeist*, mehr in kochendem und leicht in *Aether*.

Stammkern $C^{22}H^{16}$; *Sauerstoffkern* $C^{22}H^{12}O^{4}$.

Sinapinsäure.



$$C^{22}H^{12}O^{10} = C^{22}H^{12}O^{4},O^{6}.$$

v. Babo u. Hirschbrunn (1852). *Ann. Pharm.* 84, 19; Ausz. *Pharm. Centr.* 1852, 916; *J. pr. Chem.* 58, 283; *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 108; *N. J. Pharm.* 23, 393; *Chem. Gaz.* 1853, 81.

Bildung. Schwefelblausaures Sinapin zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser in Schwefelcyanbarium, Sinkalin und sinapinsauren Baryt. $C^{32}NH^{23}O^{10},C^{2}NHS^{2} + 3BaO = C^{2}BaNS^{2} + C^{22}H^{10}O^{8},2BaO + C^{10}H^{13}NO^{2},HO$.

Durch Ausziehen von wässrigem Senfbrei mit Aether, Abdestilliren des Aethers und Behandeln des rückständigen scharfen Extracts mit kaltem Wasser erhielt Simon (*Pogg.* 44, 601) seine *Senfsäure*, die vielleicht einerlei mit v. Babo's Sinapinsäure ist. Sie bleibt bei vorsichtigem Verdunsten der wässrigen Lösung zurück (bei starkem Erhitzen entweicht schweflige Säure), wird durch Waschen mit Aether von Weichharz befreit und aus Weingeist krystallisirt erhalten. Sie färbt *Alkalien* nicht gelb, aber röthet *Eisenoxydsalze* wie Schwefelblausäure, löst sich leicht in *Weingeist*, schwierig in *Aether* und kann nicht in schwefelblausaures Sinapin verwandelt werden. Simon.

Darstellung. Man kocht schwefelblausaures Sinapin mit Kalilauge, übersättigt mit Salzsäure und reinigt den erhaltenen Niederschlag durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von 60 Proc. Bei längerem Stehen der Lösung an der Luft tritt theilweise Zersetzung unter rothbrauner Färbung ein, doch lässt sich der unveränderte Theil nach Behandlung mit Thierkohle gewinnen. — Wird als unlösliches Barytsalz beim Kochen von schwefelblausaurem Sinapin mit Barytwasser behufs Darstellung von Sinkalin erhalten.

Eigenschaften. Kleine Säulen, die zwischen 150 und 200° schmelzen und krystallisch erstarren.

	Bei 110°.		v. Babo u. Hirschbrunn.	
22 C	132	58,93	58,67	58,92
12 H	12	5,35	4,87	5,67
10 O	80	35,72	36,46	35,41
$C^{22}H^{12}O^{10}$	224	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Lässt beim *Erhitzen* über ihren Schmelzpunct farbloses Oel übergehen, während brauner, nach einigen Stunden roth werdender Rückstand bleibt, der bei schwachem Glühen verkohlt. Ammoniakgas erzeugt aus dem Oel und dem Rückstand krystallische gelbe, in Wasser schwer lösliche Substanzen, die kaum noch roth werden. — 2. Die mit *Kali* oder *Natron* neutralisirte Säure färbt sich an der Luft roth, dann braun. Auch die übrigen sinapinsauren Salze verändern sich rasch, vergl. unten. — 3. Wird durch *Chlorwasser*, besonders durch warmes, rosen-, dann purpurroth gefärbt, aber nicht gelöst. — 4. Löst sich in *Salpetersäure* mit rother, dann orangegelber Farbe, wie es scheint unter Bildung von Kleesäure und einer Nitroverbindung. — 5. Reducirt als Kalisalz aus *Dreifachchlorgold* sogleich Metall.

Verbindungen. Sinapinsäure löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem *Wasser*. — Sie bildet mit den salzfähigen

Basen *Salze*, von denen die der Alkalien leicht löslich, krystallisirbar, die übrigen schwer löslich sind. Sinapinsaures Kali fällt *salzsauren Kalk* weifs, ebenso *Alaunlösung*, letzterer Niederschlag wird durch Chlorwasser rosenroth, dann schmutzigroth. Es fällt *Anderthalb-Chloreisen* rosenroth, zuweilen purpurroth unter Bildung von Eisenoxydul. Es fällt aus *Kupfer-* und *Bleioxydsalzen* sich bald braungrün färbende, aus *Quecksilber-* und *Silberoxydsalzen* weifse Niederschläge, die sich besonders auf Zusatz von mehr Alkali rasch unter Abscheidung von Metall zerlegen.

Sinapinsaures Kali. — Wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Weingeist in irisirenden Blättchen gefällt, die sich nach dem Abgiefsen des Weingeistes leicht verändern.

Sinapinsaurer Baryt. — Vergl. VII, 461. Man kocht Sinapinsäure bei Luftabschluss mit überschüssigem Barytwasser und wäscht den Niederschlag mit kohlensäurefreiem Wasser.

	Bei 100°.		v. Babo u. Hirschbrunn. Mittel.
22 C	132	36,80	36,45
10 H	10	2,78	2,90
8 O	64	17,82	18,12
2 BaO	153	42,60	42,53
$C^{22}H^{10}O^{8},2BaO$	359	100,00	100,00

Sinapinsäure löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Einschaltung: Sinkalin.



$$C^{10}NH^{13}O^{2} = C^{10}NH^{11}O^{2},H^{2}.$$

v. Babo u. Hirschbrunn. *Ann. Pharm.* 84, 22.

Bildung. Beim Kochen von schwefelblausaurem Sinapin mit Barytwasser oder Kalilauge. Vergl. VII, 461.

Darstellung. Man erhitzt schwefelblausaures Sinapin mit Barytwasser bis zur völligen Abscheidung des sinapinsauren Baryts, fällt aus dem mit wenig überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzten Filtrat Schwefelblausäure durch wässrigen Eisen- und Kupfervitriol, filtrirt vom niedergefallenen Schwefelcyankupfer ab, fällt das Filtrat mit Barytwasser, leitet Kohlensäure ein und verdampft die vom niedergefallenen kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung im Wasserbade, wo kohlensaures Sinkalin zurückbleibt. Durch Neutralisiren des kohlensauren Salzes mit wässriger Salzsäure, Digeriren des salzsauren Salzes mit Silberoxyd und Verdunsten der vom Chlorsilber und überschüssigem Silberoxyd abfiltrirten Lösung im Vacuum oder im Wasserbade wird Sinkalin als farblose Krystallmasse erhalten.

Sinkalin ist nach v. Babo $C^{10}NH^{14}O^{2}$, die hier angenommene, von Gerhardt (*Traité* 2, 430) vorgeschlagene Formel hält 1 At. Wasserstoff weniger.

Sinkalin verkohlt beim *Erhitzen*, entwickelt Geruch nach Methylamin und brennbaren Dampf.

Verbindungen. Sinkalin zerfliefst an feuchter Luft unter Erwärmung. — Es löst *Schwefel* unter Bildung von (Fünffach-?) Schwefelsinkalin und schwefelsaurem Salz, worauf Säuren aus der Lösung Hydrothion entwickeln und Schwefelmilch fällen.

Sinkalin ist eine starke *Base.* Seine wässrige Lösung fällt, wie Kalilauge, aus den Metallsalzen die Oxyde, auch aus den *Baryt-*, *Kalk-* und *Quecksilberoxydsalzen.* Die in *Thonerde-* und *Chromoxydsalzen* entstehenden Niederschläge lösen sich in überschüssigem Sinkalin, und letzterer Niederschlag fällt beim Kochen wieder nieder. — Die Verbindungen mit *Schwefelsäure*, *Salzsäure* und *Salpetersäure* sind zerfliefslich.

Kohlensaures Sinkalin. — Wässriges Sinkalin nimmt Kohlensäure aus der Luft auf und wird zu zerfliefslichem kohlensauren Salz.

Chlorgold-salzsaures Sinkalin. — Wird durch Dreifach-Chlorgold aus wässrigem salzsauren Sinkalin als gelbes Krystallpulver gefällt, durch Auswaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in federförmigen Krystallnadeln und Blättchen erhalten.

	Bei 110°.		v. Babo u. Hirschbrunn.
10 C	60	13,55	13,63
14 H	14	3,16	3,38
N	14	3,16	
2 O	16	3,6	44,54
Au	196 6	44,42	
4 Cl	142	32,10	
$C^{10}H^{13}NO^2,HCl,AuCl^3$	442,6	100,00	

So nach Gerhardt (*Traité* 2, 431); nach v. Babo u. Hirschbrunn $C^{10}H^{14}NO^2,HCl,AuCl^3$.

Chlorplatin-salzsaures Sinkalin. — Krystallisirt beim Verdampfen des mit Zweifach-Chlorplatin versetzten salzsauren Sinkalins in prachtvollen orangefarbenen Säulen und wird bei langsamem Verdunsten in dünnen 6seitigen Tafeln von ½ Zoll Durchmesser erhalten. — Verliert bei 110° 5,32 Proc. Wasser (2 At. Rechnung = 5,50 Proc. Aq.)

	Bei 110°.		v. Babo u. Hirschbrunn.
10 C	60	19,40	19,65
14 H	14	4,53	5,13
N	14	4,53	
2 O	16	5,18	
Pt	98,7	31,92	31,36
3 Cl	106,5	34,44	
$C^{10}H^{13}NO^2,HCl,PtCl^2$	309,2	100,00	

Gepaarte Verbindung der Sinapinsäure.

Sinapin.



$C^{32}H^{23}NO^{10}$.

O. Henry u. Garot. *J. Pharm.* 17. 1; — ferner 20, 63.
Pelouze. *Ann. Chim. Phys.* 44, 214; *Pogg.* 20, 358; *N. Tr.* 23, 2, 253; *Schw.* 60, 468; *J. Chim. méd.* 6, 577; — ferner *J. Pharm.* 17, 271; *Schw.* 63, 93.
Boutron u. Robiquet. *J. Pharm.* 17, 279.
Fauré. *J. Pharm.* 17, 299.
O. Henry u. Plisson. *Ann. Chim. Phys.* 46, 198.
Winckler. *Repert.* 41, 169; — ferner 67, 257.
Simon. *Pogg.* 43, 651; ferner 44, 593.

Boutron u. Fremy. *J. Pharm.* 26, 50.
v. Babo u. Hirschbrunn. *Ann. Pharm.* 84, 10; Ausz. *Pharm. Centr.* 1852, 916; *J. pr. Chem.* 58, 283; *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 108; *N. J. Pharm.* 23, 394; *Chem. Gaz.* 1853, 81.

O. Henry u. Garot beschrieben bereits 1825 eine besondere schwefelhaltige Säure des weifsen Senfs, *Acide sulfosinapique* (Senfsäure der *Ed.* 3 dieses Handbuchs), die sie aus dem fetten Oel auszogen. Jedenfalls bezieht sich ein Theil ihrer Versuche auf Schwefelblausäure, welche dann auch Hornemann (*Berl. Jahrb.* 29, 1, 29) und später Pelouze aus weifsem Senf nach Henry u. Garot's Vorschrift erhielten. Zugleich zeigte Pelouze die Widersprüche in Henry u. Garot's Angaben, worauf dieselben nunmehr das schwefelblausaure Sinapin entdeckten. Erst v. Babo u. Hirschbrunn erkannten die wahre Natur dieses Körpers, wie es scheint auf Beobachtungen Will's (*Ann. Pharm.* 65, 213) fufsend, und studirten seine Zersetzungsproducte. — Das schwefelblausaure Sinapin ist synonym mit dem *Sulfosinapisin* oder *Sinapin* von Henry u. Garot, der *Sulfosinapinsäure* von Henry u. Plisson, dem *Sinapisine* von Boutron u. Fremy, dem *Sulfosinapin* von Boutron u. Robiquet und von Winckler, dem *Schwefelcyansinapin* v. Babo's, und theilt einige Reactionen mit der (nicht isolirten) Senfsäure älterer Autoren. — Hievon verschieden ist das Sinapisin Simon's (*Pogg.* 43, 652), eine feste Fettsäure aus schwarzem Senf. (*Pogg.* 50, 379).

Vorkommen. Im weifsen Senf, den Samen von *Sinapis alba*, als schwefelblausaures Sinapin. v. Babo u. Hirschbrunn. Auch in dem Samen von *Turritis glabra* und *Sinapis nigra*. Henry u. Garot. Fauré.

Nur in wässriger Lösung und in Verbindung mit Säuren bekannt.

Darstellung des schwefelblausauren Sinapins. 1. Man behandelt mit Aether erschöpftes und dadurch vom fetten Oel befreites, trocknes Senfpulver mit kaltem absoluten Weingeist, so lange sich dieser noch rothgelb färbt, wo wenig Sinapin aufgenommen wird, wie unten angegeben zu gewinnen, kocht den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc., presst aus und wiederholt Auskochen und Pressen mit dem Rückstande noch zweimal. Die heifs filtrirten Tincturen liefern nach dem Abdestilliren der Hälfte des Weingeists farblose Krystalle von schwefelblausaurem Sinapin, von dem aus den Mutterlaugen bei weiterem Eindampfen und Zusatz von Schwefelcyankalium noch mehr gewonnen wird. Auch aus dem obigen, mit kaltem Weingeist bereiteten Auszuge fällt Schwefelcyankalium schwefelblausaures Sinapin. v. Babo.

2. Man erschöpft durch Pressen in der Oelmühle von fettem Oel befreites Senfmehl mit kaltem, dann mit heifsem Weingeist von 85 Proc., destillirt aus den vereinigten Tincturen im Kochsalzbade etwa $^{3}/_{4}$ des Weingeists, oder so viel ab, dass eine Probe des Rückstandes sich beim Erkalten in 2 gleiche Schichten, aus Oel und wässrigem schwefelblausauren Sinapin bestehend sondert. Engt man zu weit ein, so krystallisirt das schwefelblausaure Sinapin nicht mehr, während bei nicht genügendem Abdestilliren des Weingeists in der weingeistigen Oelschicht Sinapin gelöst bleibt, das dann nur schwierig, am besten durch Zusatz von etwas weingeistigem Schwefelcyankalium, als schwefelblausaures Salz krystallisirt erhalten werden kann. Man entfernt die obere Oelschicht und stellt entweder die untere wässrige Schicht 8 Tage oder so lange bei Seite, als noch schwefelblausaures Sinapin anschiefst, das man auf Leinwand sammelt, mit Hülfe der Centrifugalmaschine von der dickflüssigen Mutterlauge trennt, mit Weingeist angefeuchtet stark zwischen Fliefspapier auspresst und aus heifsem Weingeist von 90 Proc., dann aus wenig kochendem Wasser mit Hülfe von

Thierkohle umkrystallisirt. Oder man versetzt vortheilhafter die untere wässrige Schicht mit weingeistigem Schwefelcyankalium und reinigt die angeschossenen Krystalle wie oben. Auch aus den Mutterlaugen wird nach dem Zusatz von Schwefelcyankalium noch mehr schwefelblausaures Sinapin erhalten. v. Babo und Hirschbrunn.

3. Man erschöpft durch Pressen bei 50° vom meisten fetten Oel befreiten, gestofsenen weifsen Senf mit Aether, digerirt den Rückstand mit 7 Theilen Weingeist von 80 Proc., dann noch mit 2 Th. Nachdem aus den weingeistigen Tincturen der Weingeist durch Abdestilliren entfernt ist, bis der Rückstand $^1/_4$ vom angewandten Senfmehl beträgt, wird 8 bis 14 Tage zum Krystallisiren hingestellt, worauf man die Krystalle mit Aether von einer rothbraunen Materie befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist mit Hülfe von Thierkohle reinigt. Winckler. — Auch digerirt Winckler weifsen Senf mit 3 Th. Weingeist von 80 Proc., dampft die Tinctur auf $^1/_8$ vom Gewicht des angewandten Senfs ein, behandelt den mit Oeltropfen bedeckten Rückstand mit Aether, so lange sich dieser noch färbt, und reinigt das zurückgebliebene schwefelblausaure Sinapin durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren wie oben. — So verfährt auch Simon, der aber bei jedesmaligem Ausziehen des Senfmehls nur soviel Weingeist anwendet, als zum Befeuchten nöthig ist und stark auspresst, wodurch das Senfmehl rascher als bei Anwendung von mehr Weingeist erschöpft wird.

Aeltere Vorschriften. O. Henry u. Garot kochen Senfpulver einige Augenblicke mit Wasser aus, seihen durch loses Zeug, pressen den Rückstand aus, verdunsten den Absud zum Honig und schütteln mit 6 bis 8 Maafs Weingeist von 40°. Die weingeistige, durch Abdestilliren vom Weingeist befreite Tinctur wird zum Krystallisiren hingestellt, worauf die Krystalle durch Abpressen, Umkrystallisiren aus Weingeist, Waschen mit Aether (um eine flüchtige rothe Materie zu entfernen) und nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Die Mutterlaugen werden durch sich immer mehr entwickelnde Schwefelblausäure sauer. — So kann das schwefelblausaure Sinapin nur schwierig zum Krystallisiren gebracht werden. v. Babo u. Hirschbrunn. — Fauré dampft das Decoct des schwarzen Senfs ein, kocht das Extract mit Weingeist aus, dampft zum Honig ab und verdünnt mit Wasser, wo schwefelsaures Sinapin niederfällt. Dieses wird wie oben gereinigt. Oder er erschöpft schwarzen Senf erst mit heifsem Aether, kocht ihn dann mit Weingeist aus und vertheilt das weingeistige Extract in Wasser, wo das meiste schwefelblausaure Sinapin niederfällt, ein Theil in Wasser gelöst bleibt.

Sinapin ist nicht im freien Zustande zu erhalten, da es aus den Salzen abgeschieden sehr bald zerfällt. Fügt man zu wässrigem zweifach-schwefelsauren Sinapin aus der Burette Barytwasser, bis die farblose Lösung unter Umwandlung des 2fach-sauren Salzes in neutrales gelb geworden ist, dann noch ein dem verbrauchten Barytwasser gleiches Maafs, so wird nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts *wässriges Sinapin* erhalten, von intensiv gelber Farbe, und deutlich alkalischer Reaction. Dieses fällt aus den Lösungen vieler Metallsalze die Oxyde (aus Kupferoxydsalzen grünen, Quecksilberoxydsalzen gelben und Silberoxydsalzen graubraunen Niederschlag), aus denen beim Stehen oder Erhitzen Metall reducirt wird. v. Babo u. Hirschbrunn. Aus wässrigem Sinapin scheiden Weingeist oder Aether kein Sinapin, auch entzieht es Aether nicht der wässrigen Lösung. Auch durch Behandeln von schwefelsaurem oder schwefelblausaurem Sinapin mit Bleioxydhydrat oder Bleiglätte wird kein Sinapin, sondern gallertartige bleihaltige Verbindung erhalten, etwas löslich in kochendem Wasser. v. Babo u. Hirschbrunn.

Sinapin ist nach v. BABO u. HIRSCHBRUNN $C^{32}H^{24}NO^{10}$, nach GERHARDT (*Traité* 2, 424) $C^{32}H^{23}NO^{10}$, welche Formel hier nach IV, 16 angenommen ist.

Zersetzungen. 1. Beim *Verdunsten* des wässrigen Sinapins färbt sich die Lösung grün, dann roth und braun und lässt nicht krystallischen Rückstand. — 2. Wässriges Sinapin reducirt aus *Dreifach-Chlorgold* Metall. — 3. Färbt sich beim Versetzen seiner Salze mit wässrigen *Alkalien* oder *Barytwasser* augenblicklich gelb und zerfällt beim Kochen damit in Sinkalin und sinapinsaures Salz. v. BABO u. HIRSCHBRUNN.

Zersetzungen des schwefelblausauren Sinapins. — 1. Schmilzt beim *Erhitzen* zur gelben Flüssigkeit, die sich dann unter Entwicklung von stinkenden Producten, unter denen sich ein braunes Oel, kohlensaures und Hydrothion-Ammoniak befinden, zersetzt und lässt Kohle. HENRY u. GAROT. Dabei entweichen brennbare Gase. WINCKLER. Die Dämpfe riechen weder nach Hydrothion oder Schwefelkohlenstoff, noch nach Blausäure. Im Verlaufe der Zersetzung entweichen flüchtige Basen, Gase und brenzliche Oele, die mit leuchtender Flamme unter Bildung von schwefliger Säure verbrennen. v. BABO u. HIRSCHBRUNN. — 2. Löst sich leicht in *Vitriolöl* mit grünlichgelber Farbe unter schwacher Wärmeentwicklung, bräunt sich beim Erwärmen der Lösung und verkohlt dann. WINCKLER. Dabei entwickelt sich Schwefelblausäure. v. BABO u. HIRSCHBRUNN. — 3. Färbt sich mit *Iodsäure* hellröthlichbraun und scheidet Iod aus. WINCKLER. Wohl wegen Gehalt an Schwefelblausäure. KR. — 4. Färbt sich mit Iod in Berührung sogleich hellgelbbraun, schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Iod und lässt braunrothes brüchiges Harz. WINCKLER. — 5. Färbt sich in wässriger Lösung mit *Chlor* braunroth, dann roth und endlich gelb, unter Bildung von Schwefelsäure und Freiwerden von Blausäure. HENRY u. GAROT. Bildung von Blausäure findet in diesen und ähnlichen Fällen nicht statt. v. BABO u. HIRSCHBRUNN. — 6. Färbt sich mit *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. oder schwächerer augenblicklich unter Entwicklung rother Dämpfe dunkelroth, beim Erhitzen gelb unter Bildung von Schwefelsäure. HENRY u. GAROT u. A. — 7. Kocht man schwefelblausaures Sinapin mit *Braunstein* und verdünnter Schwefelsäure, so hält das Destillat Blausäure (vergl. oben) und der Rückstand eine in Wasser mit dunkelbraunrother Farbe lösliche Substanz. WINCKLER. — 8. Mit *Alkalien.* Vergl. oben. Auch die alkalischen Erden, HENRY u. GAROT, *Ammoniak*, *Strychnin*, *Morphin*, *Chinin* (nicht aber *Narkotin* und *Salicin*) färben schwefelblausaures Sinapin sogleich gelb. WINCKLER. Selbst eine Spur Tabaksrauch bewirkt diese Färbung. v. BABO u. HIRSCHBRUNN. — Das Verhalten des schwefelblausauren Sinapins gegen verdünnte *Säuren* und gegen *Salzlösungen* kommt mit dem anderer schwefelblausauren Salze überein. Vergl. HENRY u. GAROT (*J. Pharm.* 17, 10 und 14); WINCKLER (*Repert.* 41, 188). Verhalten gegen *Anderthalb-Chloreisen* vergl. beim schwefelblausauren Sinapin. Nach HENRY u. GAROT entwickelt sich bei vielen Zersetzungen des schwefelblausauren Sinapins Senföl, welche Angabe aber nach BOUTRON u. ROBIQUET, v. BABO u. HIRSCHBRUNN u. A. irrig ist.

Verbindungen. Mit Wasser. — *Wässriges Sinapin.* Vergl. oben.

Mit Säuren. — *Sinapinsalze.* — Sinapin bildet mit den Säuren farblose Salze, weniger leicht zersetzbar als das freie Sinapin. v. BABO u. HIRSCHBRUNN.

Schwefelsaures Sinapin. — a. *Einfach.* — Man fällt aus zweifach-schwefelsaurem Sinapin die Hälfte der Schwefelsäure mit Barytwasser und verdunstet das farblose Filtrat. — Farblose Krystallmasse, leicht löslich in Wasser. v. BABO u. HIRSCHBRUNN.

b. *Zweifach-saures.* — Man fügt zur heifsen concentrirten Lösung von schwefelblausaurem Sinapin in Weingeist von 90 Proc. etwas Vitriolöl, wo beim Erkalten rectanguläre Blättchen niederfallen,

durch Waschen mit absolutem Weingeist und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist zu reinigen. — Hält 4 At. Wasser, die bei 110° fortgehen. WILL. v. BABO u. HIRSCHBRUNN.

	Bei 100°.		v. BABO u. HIRSCHBRUNN.
32 C	192	47,19	46,99
25 H	25	6,14	6,37
N	14	3,44	
12 O	96	23,57	
2 SO^3	80	19,66	19,82
$C^{32}H^{23}NO^{10},2SO^3,2HO$	407	100,00	

Salzsaures Sinapin. — Feine, sehr leicht lösliche Nadeln, die durch Zersetzung von schwefelsaurem Sinapin mit salzsaurem Baryt erhalten werden. v. BABO u. HIRSCHBRUNN.

Salpetersaures Sinapin. — Wird durch Zersetzen des schwefelsauren Sinapins mit salpetersaurem Baryt, oder des schwefelblausauren Sinapins mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. — Farblose, sehr leicht lösliche Nadeln. v. BABO u. HIRSCHBRUNN.

Chlorplatin-salzsaures Sinapin. — Beim Vermischen von salzsaurem Sinapin mit Chlorplatin fällt harzartiger Niederschlag zu Boden, der sich beim Erwärmen sogleich bräunt und Flocken ausscheidet. v. BABO u. HIRSCHBRUNN.

Schwefelblausaures Sinapin. — *Vorkommen, Darstellung und Synonyma* vergl. oben. — Weiſse, sehr lockere, perlglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln. HENRY u. GAROT. Farblose, fast durchsichtige, glasglänzende, meist grade, abgestumpfte Säulen, sternförmig vereinigt oder feine Warzen bildend. WINCKLER. Schmilzt beim Erhitzen (auf 130°, v. BABO) zur gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zur gummiartigen Masse erstarrt. WINCKLER. Geruchlos. Schmeckt bitter, dann nach Senf. Neutral. HENRY u. GAROT. — Das schwefelblausaure Sinapin röthet in der Regel sogleich Eisenoxydsalze, wie Schwefelcyanmetalle überhaupt, aber zuweilen wird schwefelblausaures Sinapin erhalten, das erst beim Erwärmen mit Eisenoxydsalzen roth wird. WILL. v. BABO u. HIRSCHBRUNN. BOUTRON u. ROBIQUET erhielten schwefelblausaures Sinapin, das Eisenoxydsalze nicht röthete, als sie mit Aether erschöpftes Senfpulver mit Weingeist auszogen. Dieses hält nach ihnen weniger Stickstoff, als das Eisensalze röthende und löst sich schwieriger in Weingeist. Aber WINCKLER erhielt Eisenoxydsalze röthendes schwefelblausaures Sinapin, als er nach ihrer Vorschrift verfuhr. — Schwefelblausaures Sinapin löst sich mit gelber Farbe in Wasser und Weingeist, weit reichlicher in heiſsem und krystallisirt beim Erkalten. Die Lösung wird durch einen Tropfen Säure farblos. v. BABO u. HIRSCHBRUNN. Auch aus säurehaltigem Wasser krystallisirt schwefelblausaures Sinapin unverändert. HENRY u. GAROT. Es löst sich nicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl. SIMON. Schwefelblausaures Sinapin wird nach BOUTRON u. FREMY durch Emulsin zerlegt, unter Bildung der Schärfe des weiſsen Senfs. Dagegen wird es nach SIMON und v. BABO u. HIRSCHBRUNN nicht durch Emulsin verändert.

			Henry u. Garot.	Boutron u. Robiquet.	v. Babo u. Hirschbrunn.
	Bei 110°.				Mittel.
34 C	204	55,43	57,92	54,06	55,42
24 H	24	6,53	7,80	10,65	6,84
2 N	28	7,61	4,94	2,84	7,21
2 S	32	8,69	9,66	9,37	8,97
10 O	80	21,74	19,68	23,08	21,56
$C^{32}H^{23}NO^{10},C^2NHS^2$	368	100,00	100,00	100,00	100,00

So nach Gerhardt (*Traité* 2, 426), v. Babo's Formel hat 1 At. H mehr. Boutron u. Robiquet's schwefelblausaures Sinapin röthete Eisenoxydsalze nicht. — Vergl. Henry u. Garot (*J. Pharm.* 17, 1 und 20, 63); Pelouze (*J. Pharm.* 17, 271); Henry (*J. Pharm.* 17, 273) Henry Fils (*J. chim. méd.* 6, 582).

Anhang zu Sinapin.

1. *Schärfe des weifsen Senfs.* — Der weifse Senf verdankt seine Schärfe, wie aus Folgendem hervorzugehen scheint, nicht dem schwefelblausauren Sinapin (auch liefert er bei keiner Behandlung flüchtiges Senföl), sondern einem nicht flüchtigen, leicht zerstörbaren und vielleicht schwefelhaltigen Stoff. — Der scharfe Stoff entsteht nach Boutron u. Fremy durch Einwirkung von Emulsin auf schwefelblausaures Sinapin, aber Simon und v. Babo u. Hirschbrunn konnten keine Zerlegung des schwefelblausauren Sinapins durch Emulsin wahrnehmen. — Winckler hält es umgekehrt für wahrscheinlicher, dass schwefelblausaures Sinapin ein Zersetzungsproduct der Schärfe sei (*Repert.* 67, 257).

Weifser Senf mit *Wasser* angerührt, liefert eine Milch, die milde riecht, aber scharf schmeckt und beim Destilliren mit Wasser keine Spur Senföl, sondern nur fades Wasser übergehen lässt, worauf auch der Rückstand seine Schärfe verloren hat. Simon, Boutron u. Robiquet.

Weingeist von 94 Proc. oder absoluter Weingeist entziehen weifsem Senf keine Schärfe, auch wird der Rückstand beim Befeuchten mit Wasser nicht mehr scharf. Simon. Die weingeistige Tinctur hat anfangs scharfen Geschmack, aber verliert beim Verdunsten diese Schärfe und liefert nun Krystalle von schwefelblausaurem Sinapin. Winckler.

Aether entzieht dem trocknen entölten Senfsamen keine Schärfe. Simon. Vergl. unten.

Die Schärfe des wässrigen Senfbreis wird zerstört durch Erwärmen, noch vor dem Kochen, ohne dass scharfe Dämpfe entweichen, durch Zusatz von Weingeist, oder verdünntem kohlensauren Kali, ohne dass Säuren sie wiederherstellen. Sie verschwindet beim Trocknen des Senfbreis, auch bei raschem und vorsichtigem Trocknen im Vacuum und bleibt beim Filtriren der wässrigen Senfemulsion im Rückstand, während fades Filtrat erhalten wird. Simon.

Befeuchtet man Pulver von weifsem Senf mit Wasser, so ist die dadurch erzeugte Schärfe völlig mit Wasser ausziehbar, so dass der Aether über die Hand laufend, diese rosenartig entzündet und mehrtägige Schmerzen macht. (Dem Rücktande entzieht Weingeist sehr reines schwefelblausaures Sinapin, das also die Schärfe nicht erzeugt.) Der Aether lässt beim Destilliren sehr scharfes und saures Extract, das in Weingeist gelöst sich beim Stehen unter Entwicklung von Hydrothion und Absonderung von Harz in zwei Schichten trennt. Die obere ist sauer und wässrig. Der unteren Harzschicht kann durch kaltes Wasser nur schwierig alle Säure (Simon's Senfsäure, vergl. VII, 461) entzogen werden, leichter durch warmes Wasser (aber dann unter Entwicklung von Hydrothion) oder durch Alkalien. Sie verliert gleichzeitig mit der Säure auch alle Schärfe. Das scharfe und saure Harz hält Schwefel, das der Schärfe beraubte nicht mehr. Simon (*Pogg.* 43, 651 und 44, 593).

Zieht man Presskuchen von weifsem Senf im Verdrängungsapparate mit Aether aus, so läuft zuerst mildes, fettes Oel ab, dann scharfe ätherische Tinc-

tur. Diese lässt beim Abdampfen scharfes Oel, das wiederholt mit kaltem Weingeist geschüttelt, an diesen seine Schärfe abgibt, zugleich mit etwas Oel, das durch öfteres Abdampfen des Weingeistes und Wiederaufnehmen des Rückstandes mit Weingeist gröfstentheils abgeschieden werden kann. So erhält man die Schärfe als dickes röthliches Oel, geruchlos, von beifsendem Meerrettiggeschmack, in Weingeist und Aether löslich. Dieses verbrennt beim Erhitzen ohne feuerfesten Rückstand und lässt beim Destilliren mit Kali oder Ammoniak keine flüchtige Schärfe übergehen. Boutron u. Robiquet (*J. Pharm.* 17, 279).

2. *Erucin.* — Wird Pulver von weifsem Senf mit Wasser befeuchtet, dann mit Aether erschöpft, von dem scharfen ätherischen Auszuge der Aether abdestillirt, so erzeugen sich in dem rückständigen scharfen Extract, wenn es längere Zeit in einer offenen Schale hingestellt wird, kleine harte Pünctchen von Erucin. Dieses befreit man durch Bespritzen mit wässrigen Alkalien von Weichharz, löst es in weingeisthaltigem Aether, lässt die Lösung an der Luft verdunsten, giefst die weingeistige Mutterlauge ab, befreit das Erucin auf dem Filter durch Bespritzen mit Ammoniakwasser von den letzten Spuren Sinapin, löst es in Aether und lässt diesen verdunsten. — Feines, nicht krystallisches, gelbweifses Pulver, frei von Schwefel. — Löst sich nicht in *Wasser* und wässrigem *Ammoniak*, nicht in wässrigen *Alkalien*, die es auch nicht gelb färben. Röthet nicht die Eisenoxydsalze. Löst sich leicht in *Schwefelkohlenstoff*, *Aether* und *Terpenthinöl*, nur wenig in kochendem *Weingeist*. Simon (*Pogg.* 44, 600).

Unbekannter Stammkern $C^{22}H^{22}$.

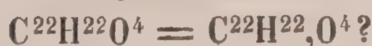
Enodylaldehyd.



$$C^{22}H^{22}O^{2} = C^{22}H^{22},O^{2}.$$

Bildet nach Williams die Hauptmenge des flüchtigen Rautenöls. Vergl. VII, 442.

Digitaloïnsäure.



$$C^{22}H^{22}O^{4} = C^{22}H^{22},O^{4}\,?$$

Walz (1858). *N. Jahrb. Pharm.* 9, 310; ferner 10, 324.

Ueber Kosmann's fette Säure aus Digitalis und Morin's Digitalsäure vergl. beim Digitalin.

Aus käuflichem Digitalin (vergl. unten) zieht Aether das Digitalacrin oder Digitalicrin von Walz, welches bei der unten anzuführenden Behandlung Digitalinfett, Digitalinschärfe A und B und Digitaloïnsäure liefert. — Man digerirt Digitalin von Walz (vergl. unten) mit absolutem Aether, wäscht den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand mit Wasser, so lange dieses noch bitterschmeckend abläuft, und trocknet. (Das so erhaltene Product wurde früher von Walz (*Jahrb. pr. Pharm.* 21, 40) als Digitalicrin beschrieben.) Wird die so erhaltene bräunliche, krümliche Masse in weingeistiger Lösung mit Bleiessig digerirt, so nimmt dieser den Farbstoff auf und das weingelbe Filtrat lässt beim Verdunsten (nach Entfernung des Bleis? Kr.) goldgelbes Harz. Man entzieht diesem durch Schütteln mit Wasser beigemengtes Digitalin und dessen Zersetzungsproducte, digerirt das Ungelöste (Walz' Digitalacrin, *N. Jahrb Pharm.* 9, 311, darstellend) mit Wasser, das einige Proc. Ammoniak enthält, trennt die sich ausscheidenden weifsen Flocken von der braunen Lösung durch Filtriren und wäscht sie vollständig mit ammoniakalischem Wasser aus. (Die ammoniakalische Lösung enthält die Schärfe A und Digitalinfett, vergl. unten.) Man wäscht die ungelösten weifsen Flocken, welche Digitaloïnsäure und die Schärfe Behalten, mit kaltem Weingeist, und löst die rückständige glänzende, weifse Masse in kochendem Weingeist, wo beim Erkalten perlglänzende, weifse Blätter der Digitaloïnsäure herausfallen, von denen beim Einengen der Mutterlauge, dann beim Fällen des zum Wa-

schen benutzten kalten Weingeistes mit Wasser noch mehr erhalten werden So bleibt noch ein Theil der Digitaloïnsäure neben der Schärfe B in Lösung, zu deren Trennung man verdunstet, wo der Rückstand zur weifsen Gallerte erstarrt, mit Kalilauge digerirt und auswäscht. Es bleibt Digitaloïnsäure zurück, während die Schärfe B sich auflöst. Letztere wird mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, in weingeistiger Lösung mit Thierkohle behandelt (die aber wenig entfärbend wirkt) und durch freiwilliges Verdunsten der Lösung gewonnen.

Eigenschaften. Schiefe, abgestumpfte Säulen, anfangs geruchlos, später nach Fett riechend.

	Bei 100°.		WALZ. Mittel.
22 C	132	70,96	70,86
22 H	22	11,82	11,90
4 O	32	17,22	17,24
$C^{22}H^{22}O^4$	186	100,00	100,00

Es ist nicht klar, weshalb WALZ diesen in Alkalien unlöslichen Körper als Säure bezeichnet. KR.

Löst sich nicht in *Ammoniak* oder *Kalilauge*, aber in *Weingeist.*

Anhang zu Digitaloïnsäure.

1. Digitalinfett.

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 313; ferner 10, 324.

Wird neben den VII, 470 angeführten Substanzen dem rohen Digitalin durch Aether entzogen und bleibt bei Darstellung der Digitaloïnsäure nach VII, 470 neben der Digitalisschärfe A im wässrigen Ammoniak gelöst. — Wird diese ammoniakalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, so entsteht ein starker weifser Niederschlag, der sich bald zum Harz vereinigt. Man löst das Harz in Weingeist, fällt mit weingeistigem Bleizucker (wobei die Digitalisschärfe A in Lösung bleibt), wäscht den Niederschlag mit Weingeist völlig aus und zerlegt ihn unter Weingeist mit Hydrothion. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung lässt bei freiwilligem Verdunsten Digitalinfett in weifsen Schuppen, die bei gelindem Erwärmen zum Oel schmelzen.

Berechnung nach WALZ.			WALZ. Getrocknet. Mittel.
25 C	150	73,17	73,41
23 H	23	11,21	11,33
4 O	32	15,62	15,26
$C^{25}H^{23}O^4$	205	100,00	100,00

WALZ berechnet seine Analysen unrichtig. Er betrachtet das Fett als bestehend aus einer Säure $C^{22}H^{22}O^4$ und dem Lipyloxyd von BERZELIUS (V, 175) C^3H^2O; oder vielleicht auch als $C^{74}H^{71}O^{12}$, entstanden aus 3 At. $C^{22}H^{22}O^2$ und 1 At. $C^8H^5O^6$. Erstere Formel lässt die Schärfen der Digitalis als Digitalinfett mit 2 und 3 At. O mehr erscheinen.

2. Digitalisschärfe A.

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 314; ferner 10, 324.

Wird mit anderen Stoffen dem rohen Digitalin durch Aether entzogen und bleibt bei Darstellung des Digitalinfetts nach VII, 471 in Lösung, beim Verdunsten der Lösung als Harz zurück. Scheidet sich aus Weingeist bei freiwilligem Verdunsten am Boden in gelbrothen Oeltropfen, am Rande in warzenförmigen Harzkugeln und erscheint nach völligem Verdunsten des Weingeistes als gelbliche, honigdicke Masse.

	Berechnungen nach Walz.					Walz. Mittel.
25 C	68,33	32 C	67,60	40 C	67,80	68,18
23 H	10,40	28 H	9,85	34 H	9,60	9,61
6 O	21,27	8 O	22,55	10 O	22,60	22,21
$C^{25}H^{23}O^{6}$	100,00	$C^{32}H^{28}O^{8}$	100,00	$C^{40}H^{34}O^{10}$	100,00	100,00

Walz schwankt zwischen den drei Formeln, deren Beziehungen zu den übrigen Stoffen der Digitalis beim Digitaliretin und Digitalinfett (VII, 471) zu vergleichen sind.

Zersetzungen. 1. Bildet beim *Erwärmen* eigenthümlich riechenden Rauch, *verbrennt* bei weiterem Erhitzen ohne Rückstand. — 2. Färbt sich mit *Vitriolöl* schwarz, löst sich in rauchender *Salpetersäure* mit brauner Farbe, durch Wasser fällbar, in warmer *Salzsäure* mit grüner Farbe.

Löst sich nicht in *Wasser*, aber ertheilt demselben saure Reaction und sehr scharfen Geschmack. Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

3. Digitalisschärfe B.

Walz (1858). *N. Jahrb. Pharm.* 9, 314; ferner 10, 324.

Darstellung vergl. VII, 471 bei Digitaloïnsäure.

Gleichförmige, gelbliche Masse, bei Mittelwärme zerreiblich, die beim Erwärmen auf 100° schmilzt und nur langsam wieder erstarrt. Schmeckt in Wasser gelöst brennend und reagirt schwach sauer.

	Berechnungen nach Walz.					Walz. Mittel.
25 C	65,50	32 C	65,54	40 C	66,14	65,89
23 H	10,00	29 H	9,89	35 H	9,64	9,73
7 O	24,50	9 O	24,57	11 O	24,22	24,38
$C^{25}H^{23}O^{7}$	100,00	$C^{32}H^{29}O^{9}$	100,00	$C^{40}H^{35}O^{11}$	100,00	100,00

Walz schwankt zwischen den drei Formeln, deren Beziehungen zu den übrigen Stoffen der Digitalis beim Digitaliretin und Digitalinfett (VII, 471) zu vergleichen sind.

Färbt sich mit *Vitriolöl* braun, mit *Salzsäure* unter theilweiser Lösung olivengrün. Löst sich in *Salpetersäure* mit gelber Farbe.

Löst sich kaum in *Wasser*, leicht in *Aether*. Walz.

4. Digitalosmin.

Walz (1852). *Jahrb. pr. Pharm.* 24, 86.

Das riechende Princip der *Digitalis purpurea*.

Als 80 Pfd. trocknes einjähriges Digitaliskraut der langsamen Dampfdestillation unterworfen wurde, gingen 15 bis 18 Pfd. schwach saures Destillat über, auf dessen Oberfläche sich Fettschuppen sammelten. Diese wurden durch Schütteln des Destillats mit Aether, Abheben der ätherischen Schicht und freiwilliges Verdunsten des Aethers als gelblichweifser, perlglänzender Rückstand erhalten, von starkem Geruch nach Digitalisaufguss, ekelhaft kratzendem und lange anhaltendem Geschmack.

Schmilzt beim *Erhitzen* auf Platin und verflüchtigt sich in Dämpfen, die ohne rufsende Flamme brennen. — Erweicht beim Zerreiben mit *Vitriolöl* und wird beim Erwärmen zersetzt. — Wird wenig durch kalte rauchende *Salpetersäure* verändert, durch erwärmte unter Entwicklung von Salpetergas gelb gefärbt.

Löst sich nicht in kaltem *Wasser*, aber ertheilt ihm Geruch nach Digitalis, schmilzt in warmem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Schu-

pen aus. — Löst sich in weingeistigem *Kali* und wird durch Wasser anscheinend unverändert gefällt. Erweicht in wässrigem Ammoniak, ohne sich zu lösen.

Löst sich in *Weingeist* leicht mit wenig Farbe und wird durch Wasser gefällt. Löst sich sehr leicht in *Aether*. WALZ.

Sauerstoffkern $C^{22}H^{16}O^{6}$.

Flüchtiges Oel aus *Aristolochia Clematitis*.

? $C^{22}H^{16}O^{6}$.

G. F. WALZ. *Jahrb. pr. Pharm.* 24, 65.

F. L. WINCKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 19, 71) und FRICKHINGER (*N. Repert.* 7, 1), bemerkten bereits das flüchtige Oel der *Aristolochia*. — WINCKLER erhielt durch Destillation aus getrockneten Wurzeln etwa 0,4 Proc. Oel, WALZ gewann es durch Dampfdestillation aus der getrockneten Pflanze.

Dickflüssiges, goldgelbes Oel, von 0,903 spec. Gew. bei 15° und stark saurer Reaction (doch wohl von anhängender Säure. KR.).

			WALZ. Mittel.
22 C	132	67,34	66,51
16 H	16	8,16	8,65
6 O	48	24,50	24,84
$C^{22}H^{16}O^{6}$	196	100,00	100,00

WALZ erwärmte das untersuchte Oel vorher einige Zeit auf 100°, was wohl nicht zum Entwässern genügen konnte. Er berechnet seine Analysen, die von 65,18 bis 67,13 Proc. im Kohlegehalt und von 7,98 bis 9,26 Proc. im Wasserstoffgehalt abweichen, zum Theil unrichtig. KR.

Wird an der *Luft* dickflüssiger ohne zu verharzen. — Nach WINCKLER verharzt das Oel an der Luft. — Färbt kaltes *Vitriolöl* leberbraun, erwärmtes schwarz und verkohlt endlich. — Löst *Iod* ohne Freiwerden von Wärme und wird zur gelbbraunen, zähen Masse, die beim Erhitzen verharzt. — Wird von *Salpetersäure* von 1,5 spec. Gew. unter Entwicklung von Salpetergas heftig angegriffen, färbt sich braunroth und verharzt. — Färbt weingeistiges Kali hochroth, beim Kochen rothbraun und bleibt nach dem Verdunsten des Weingeistes in rothen Tropfen zurück. — Bildet mit *Aetzammoniak* orangegelbe Emulsion. — Färbt sich gelbgrün mit wässrigem *zweifach-chromsauren Kali* und Schwefelsäure.

Löst sich erst in 15 bis 28 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew.

Verbindungen, 24 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{24}H^8$.

Chrysen.

$C^{24}H^8$.

C. F. Vogel. *A. Gehl.* 5, 272.
Robiquet u. Colin. *Ann. Chim. Phys.* 4, 326.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 66, 136.
Pelletier u. Walter. *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 91; *J. pr. Chem.* 31, 114.
Gr. Williams. *Chem. Gaz.* 1855, 405; *J. pr. Chem.* 67, 248; *Lieb. Kopp's Jahresber.* 1855, 633.

Vogel's *flüchtiges Bernsteinharz.* — Von Vogel 1805 entdeckt. — Ein gelbes Mehl, welches Kidd (*Phil. Trans.* 1821, 212 u. 219) bei der Destillation von Steinkohlen bemerkte, gehört vielleicht hierher. Mansfield (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 248). Ebenso scheinen die von Drapiez im rohen Bernsteinöl bemerkte Materie (VII, 304 oben) und ein von Bussy u. Lecanu (*J. Pharm.* 11, 362) bei der trockenen Destillation von Fett gegen Ende der Operation erhaltenes gelbes Product unreines Chrysen zu sein.

Bildung und Darstellung. 1. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins gehen gegen Ende der Operation, nach Verflüchtigung aller Säure und allen Oels (VII, 301), bei starkem Erhitzen des verkohlten Rückstandes gelbe Dämpfe über, die sich im Retortenhalse anlegen. Vogel. Robiquet u. Colin. Pelletier u. Walter. — 2. Bei der trocknen Destillation von Theer, der bei Bereitung von Leuchtgas aus Oelen und Fetten erhalten wurde, gehen anfangs flüssige Producte über, dann wenn $^4/_5$ des Theers übergegangen sind, wird bei sehr gesteigerter Hitze ein dickes Oel erhalten, dessen letzte Antheile, in einer besonderen Vorlage aufgefangen, wenig Chrysen absetzen, während Pyren gelöst bleibt. Der Rest des Chrysens findet sich im Retortenhalse abgelagert. Laurent. — 3. Geht bei Destillation von Steinkohlentheer bei viel höherer Temperatur als das todte Oel über. Williams.

Reinigung. Vogel reinigt das nach 1 erhaltene Sublimat durch 3maliges Lösen in Weingeist und Erkälten von anhängendem Oel. Robiquet u. Colin kochen es zur Verflüchtigung des Oels längere Zeit mit Wasser, schmelzen es und ziehen die körnig-blättrig erstarrte Masse mit Aether aus, der Chrysen ungelöst lässt. — Man zerlegt das wachsartige Product durch Behandeln mit Aether, dann durch wiederholtes Auskochen mit wenig absolutem Weingeist in gelbes Chrysen, welches theilweis ungelöst bleibt, theilweis aus dem Aether und Weingeist zuerst herauskrystallisirt und blasseres, endlich

weiss werdendes Succistérèn. Pelletier u. Walter. — Man sammelt das im Retortenhalse befindliche, weiche rothe Sublimat durch Abkratzen und Abspülen mit wenig Aether, zerreibt es und kocht es wiederholt mit Aether aus, welcher sich durch Aufnahme von Pyren und dickem Oel roth färbt, während Chrysen als gelbes Pulver bleibt. Laurent. — Williams entzieht dem in Aether unlöslichen Theil des Sublimats durch langes Behandeln mit Aether anhängendes braunes Oel und reinigt durch Umkrystallisiren aus kochendem Steinkohlentheeröl.

Eigenschaften. Glänzende, gelbe Blätter, dem Uranglimmer ähnlich. Robiquet u. Colin. Williams. Schön gelbes Krystallpulver, ohne rothe oder grünliche Beimengung. Laurent. Zart anzufühlen, klebt weniger an den Zähnen als Wachs. Vogel. Schmilzt zwischen 80 und 100°, Vogel, bei 230—235°, Laurent, bei 240°, Pelletier u. Walter; gesteht beim Erkalten zur blättrigen dunkelgelben Masse. Laurent. Verflüchtigt sich in hoher Temperatur völlig, Vogel, unter einiger Zersetzung, etwas Kohle lassend. Robiquet u. Colin u. A. — Geruch- und geschmacklos.

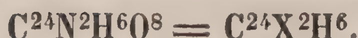
			Laurent. Mittel.	Pelletier u. Walter.	Williams. Bei 100°.
24 C	144	94,73	93,27	93,10	94,63
8 H	8	5,27	5,36	5,84	5,37
$C^{24}H^8$	152	100,00	98,63	98,94	100,00

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* an der Luft bei seinem Siedpunct zu Kohlensäure und Wasser, Vogel, auf glühenden Kohlen ohne besonderen Geruch. Laurent. — 2. Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* rothbraun, mit einzelnen violetten Stellen, mit heifsem schön dunkelgrün. Laurent. Nur unreines Chrysen wird durch kaltes Vitriolöl gefärbt, reines löst sich erst in heifsem mit dunkelgrünblauer Farbe. Pelletier u. Walter. — 3. *Brom* erzeugt aus Chrysen unter Freiwerden von Hydrobrom braune Materie, die sich beim Destilliren zersetzt. Laurent. — 4. Wird durch *Salpetersäure* bei gelindem Erhitzen unter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen, bei längerem Kochen in Binitrochrysen verwandelt, während ein durch Wasser fällbares gelbes Pulver gelöst bleibt. Laurent. Vogel und A. erhielten durch Salpetersäure Harz. — 5. Löst sich in *Kali* haltendem Weingeist und fällt daraus als Harz nieder. Vogel. Wird durch Kochen mit Ammoniak oder Kalilauge nicht angegriffen, aber färbt letztere gelblich. Robiquet u. Colin.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich nicht in *Weingeist*. Robiquet u. Colin u. A. Im unreinen ölhaltenden Zustande in kochendem Weingeist löslich. — Löst sich kaum in *Aether*, nach Vogel in 32 Th. kaltem, kaum mehr in kochendem Aether. — Löst sich in *Chloroform*, Cloez (*N. J. Pharm.* 14, 382), in kochendem *Terpenthinöl* etwas mehr als in Aether, Laurent, leicht in *Lavendelöl*, kaum in kaltem, leicht in heifsem *Bernsteinöl*, Vogel, in kochendem *Steinkohlentheeröl*. Williams.

Nitrokern $C^{24}X^2H^6$.

Binitrochrysen.



$$C^{24}N^2H^6O^8 = C^{24}X^2H^6.$$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66, 140 und 72, 426.

1. Man kocht Chrysen (VII, 473) einige Zeit mit Salpetersäure, wo sich rothes Pulver abscheidet, giefst die Salpetersäure ab, kocht das rothe Pulver mit Weingeist aus und trocknet es. Im Weingeist und in der Salpetersäure bleibt ein durch Wasser als gelbes Pulver fällbarer Körper gelöst. — 2. Kocht man Chrysen sehr lange Zeit mit viel überschüssiger Salpetersäure, so löst sich ein Theil in der Säure, worauf Wasser schön orangegelbe Flocken fällt, die man wäscht und trocknet.

Nach 1 dem rothen Quecksilberoxyd gleichendes, nach 2 orangegelbes Pulver. LAURENT. Rein glänzend gelb, äufserst electrisch. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 1855, 405).

			LAURENT.	
			Früher.	Später.
24 C	144	59,50	58,29	56,82
2 N	28	11,56	11,66	11,80
6 H	6	2,48	2,27	2,33
8 O	64	26,46	27,78	29,05
$C^{24}X^2H^6$	242	100,00	100,00	100,00

LAURENT hielt die nach 1 und 2 erhaltenen Körper für verschieden.

Schmilzt beim *Erhitzen* im Glasrohre, bläht sich auf, entflammt sich mit Verpuffung und braunem Rauch. Verpufft auf glühenden Kohlen. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit braungelber Farbe. — Löst sich theilweis in weingeistigem *Kali*, durch Säuren in braunen Flocken fällbar. — Wird durch *Schwefelkalium* nicht in eine Base verwandelt. WILLIAMS.

Löst sich nicht in *Wasser*, kaum in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{24}H^{12}$; *Amidkern* $C^{24}Ad^2H^{10}$?

Pyrrolroth.



$$C^{24}N^2H^{14}O^2 = C^{24}Ad^2H^{10},O^2 ?$$

RUNGE. *Pogg.* 31, 67.
ANDERSON. *Edinb. Phil. Trans.* 21, 4, 571; *Ann. Pharm.* 105, 349; *Chem. Centr.* 1858, 417; *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1857, 398.
SCHWANERT. *Habilitationssch. über Zers. der Schleimsäure.* Greifswald 1860; Ausz. *Ann. Pharm.* 116, 279.

Von RUNGE bereits bemerkt, von ANDERSON untersucht.

Bildung. 1. Pyrrol zerfällt beim Erhitzen oder mehrtägigem Stehen mit überschüssigen Säuren in Pyrrolroth und Ammoniak. $3C^8NH^5 + 2HO = C^{24}N^2H^{14}O^2$. ANDERSON. — 2. Carbopyrrolsäure und carbopyrrolsaurer Baryt zerfallen beim Erwärmen mit Säuren auf 60° oder höher in Kohlensäure und Pyrrol, welches letztere dann wie nach 1 weiter zerfällt. $3C^{10}H^5NO^4 + 2HO = C^{24}N^2H^{14}O^2 + NH^3 + 6CO^2$. SCHWANERT.

SCHWANERT erhielt aus carbopyrrolsaurem Baryt 22,05 Proc. Kohlensäure, 2,1 Proc. Stickstoff als Ammoniak (Rechnung 22,3 CO^2, 2,5 N), aber nur 22,4 Proc. Pyrrolroth (Rechnung 37,9 Proc.), vielleicht weil letzeres nicht stets von gleicher Zusammensetzung erhalten wird.

Darstellung. Man löst Pyrrol unter starkem Schütteln in Vitriolöl, das mit 4 bis 6 Theilen Wasser verdünnt ist, erwärmt bis die Ausscheidung rother Flocken erfolgt ist unter stetem Schütteln, filtrirt und wäscht sogleich mit kochendem Wasser, bis fast alle Säure entfernt ist, dann mit wenig verdünnter Kalilauge. ANDERSON.

Eigenschaften. Leichtes, orangerothes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft bräunlich wird. ANDERSON. Hell- oder dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver. SCHWANERT.

Berechnung nach ANDERSON.			ANDERSON. Mittel. Im Vacuum.
24 C	144	71,28	71,98
2 N	28	13,86	13,59
14 H	14	6,93	6,88
2 O	16	7,93	7,55
$C^{24}N^2H^{14}O^2$	202	100,00	100,00

SCHWANERT fand im Pyrrolroth aus Carbopyrrolsäure 59,24 C, 5,94 H und 62,4 C, 4,7 H und 11,39 N nach dem Trocknen bei 110°, vielleicht weil schon einige Zersetzung eingetreten war. Vergl. unten.

Zersetzungen. 1. Nimmt bei längerem *Erhitzen* auf 100° in Folge langsamer Oxydation an Gewicht zu. — 2. Liefert bei der *trocknen Destillation* stinkendes Oel, das Pyrrol enthält, und läfst Kohle. — 3. *Entzündet* sich beim Erhitzen bei Luftzutritt und verbrennt. — 4. Wird bei längerem Kochen mit *Alkalien* oder *Säuren* zerlegt, durch letzere in eine dunkelrothe Substanz verwandelt, die 74 Proc. Kohle hält. ANDERSON. — 5. Wird durch *Salpetersäure* verharzt, dann zu Oxalsäure oxydirt. ANDERSON. Löst sich in rauchender Salpetersäure. SCHWANERT.

Löst sich nicht in *Wasser* und wird nicht davon benetzt. — Löst sich weder in wässrigen *Säuren* noch *Alkalien.*

Löst sich wenig in kaltem, mehr in kochendem *Weingeist,* wenig in *Aether.* ANDERSON. SCHWANERT.

Nachtrag zu Band V, 192.

Pyrrol.



$C^8NH^5 = C^8NH^3,H^2$.

RUNGE. *Pogg.* 31, 67.
ANDERSON. *Ann. Pharm.* 80, 63; *N. Phil. Mag. J.* 2, 457; *Edinb. Phil. Trans.* 20, 2. 247; *J. pr. Chem.* 54, 36; *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 332. — *Edinb. Phil. Trans.* 21, 4, 571; *Ann. Pharm.* 105, 349; *Chem. Centr.* 1858, 417; *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1857, 398.
SCHWANERT. *Habilitationssch. über Zersetz. der Schleimsäure.* Greifswald. 1860; Ausz. *Ann. Pharm.* 116, 279.

Rothöl. — Von RUNGE 1834 entdeckt, aber erst von ANDERSON rein dargestellt und untersucht.

Bildung. 1. Carbopyrrolsäure zerfällt beim Erhitzen in Pyrrol und Kohlensäure. $C^{10}NH^5O^4 = C^8NH^5 + 2CO^2$. SCHWANERT. — 2. Bei

der trocknen Destillation des schleimsauren Ammoniaks. $C^{12}H^8(NH^4)^2O^{16} = C^8NH^5 + 4CO^2 + NH^3 + 8HO$. SCHWANERT. — 3. Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, und vieler thierischen Materien, neben vielen anderen Körpern in das Steinkohlentheeröl, das Waschwasser des Leuchtgases und das Knochenöl übergehend. RUNGE. ANDERSON. Federn für sich der trocknen Destillation unterworfen, liefern beträchtliche Mengen Pyrrol neben andern Basen, ebenso Flanell neben Hydrothion, Schwefelkohlenstoff und kohlensaurem Ammoniak. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 1858, 309; *Ann. Pharm.* 109, 127). — 4. Bei der trocknen Destillation vieler organischen Basen. — In den Destillationsproducten des Chinins und Cinchonins, (VI, 601), des Pelosins neben Methyl- und Aethylamin. WILLIAMS. (*Chem. Gaz.* 1858, 321; *Chim. pure* 1, 118). — Im sog. Tabaksöl ist Pyrrol enthalten. RUNGE.

Darstellung. 1. *Aus schleimsaurem Ammoniak.* Man unterwirft trocknes, zerriebenes schleimsaures Ammoniak der trocknen Destillation, wo neben Krystallen von kohlensaurem Ammoniak eine wässrige Lösung von Carbopyrrolamid (= Bipyromucamid, V, 493) und darauf schwimmendes braunes Oel erhalten wird. Letzteres wäscht man mit Wasser, entwässert mit Kalistücken, destillirt und rectificirt es nach dem Stehen über Chlorcalcium. Es wird um so mehr Pyrrol erhalten, je grössere Mengen schleimsaures Ammoniak man auf ein Mal erhitzt. — Carbopyrrolsäure liefert weniger leicht reines Pyrrol, da sie gleichzeitig sublimirt. SCHWANERT.

2. Man unterwirft grofse Mengen rohes Knochenöl der gebrochenen Destillation, entfernt das mit den ersten Portionen übergehende Wasser, stellt die zuerst übergegangene flüchtigere Hälfte des öligen Destillats mit verdünnter Schwefelsäure vermischt mehrere Tage hin und erhält die stark saure, vom ungelösten Oel getrennte Flüssigkeit in einer Destillirblase im Sieden, so lange noch farbloses, stinkendes Oel übergeht, das sich an der Luft bald röthlich, dann fast schwarz färbt. Man zerlegt das von Wasser befreite Oel durch oft wiederholte gebrochene Destillation in verschiedene Antheile, schüttelt die zwischen 132 und 143° übergegangenen Portionen zur Entfernung beigemengten Picolins wiederholt mit wenig sehr verdünnter Schwefelsäure, entfernt die Lösungen, entwässert den etwa $^1/_3$ vom ursprünglichen betragenden Rest des Oels mit Stücken Kalihydrat und rectificirt, indem man stets die letzten Destillationsantheile entfernt, bis (nach etwa 15 Destillationen) fast alles zwischen 134°,5 und 138° übergeht. — Dem so erhaltenen Pyrrol kann durch Kochen mit Kalihydrat noch eine geringe Menge einer Baldriansäure und Propionsäure bildenden Substanz entzogen werden, daher ANDERSON dasselbe mit 5 bis 6 Theilen Kalihydrat in groben Stücken vermischt im kupfernen Kolben mit vertikal aufgesetztem langen Kühlrohr erhitzt, bis bei allmählicher Steigerung der Temperatur nur wenig Flüssigkeit mehr verdampft und darauf mit abwärts gebogenem Kühlrohr alles in der Schmelzhitze Flüchtige abdestillirt. Der geschmolzene, gelblich-weisse Rückstand scheidet beim Uebergiessen mit Wasser Pyrrol als Oel ab, welches durch Rectificiren rein erhalten wird. ANDERSON.

Eigenschaften. Wasserhelles Oel von 1,077 spec. Gew. und 133° Siedpunct. Riecht angenehm ätherartig, an Chloroform erinnernd,

schmeckt stechend. ANDERSON. SCHWANERT. Nach 2 dargestelltes und nicht mit Kalihydrat behandeltes Pyrrol riecht unangenehm. ANDERSON. Dampfdichte = 2, 40; vor der Behandlung mit Kalihydrat = 2, 50. ANDERSON. Der Dampf des Pyrrols färbt mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz dunkel purpurroth, RUNGE, anfangs blassroth, dann intensiv carminroth. ANDERSON. So lassen sich noch unendlich geringe Mengen Pyrrol erkennen. RUNGE. Vergl. *Pogg.* 32, 332.

			ANDERSON.		SCHWANERT.	
			a. Mittel.	b.	a.	b.
8 C	48	71,64	71,59	71,54	71,67	71,29
N	14	20,90			19,80	
5 H	5	7,46	7,87	7,77	7,63	7,59
C^8NH^5	67	100,00			99,10	

a. übelriechendes, nicht mit Kalihydrat behandeltes, b. wohlriechendes Pyrrol. ANDERSON. — a. aus schleimsaurem Ammoniak, b. aus Carbopyrrolsäure erhalten. SCHWANERT.

Zersetzungen. Bräunt sich allmählich an der *Luft.* — Zerfällt beim Erwärmen mit überschüssigen *Säuren* in Ammoniak und Pyrrolroth. $3C^8NH^5 + 2HO = C^{24}N^2H^{14}O^2 + NH^3$. ANDERSON. Bei längerem Kochen wird unter Färbung der Flüssigkeit das Pyrrolroth weiter verändert. ANDERSON. — Wird durch *Salpetersäure* rasch unter Entwicklung rother Dämpfe mit dunkelrother Farbe gelöst und bei längerem Kochen in Oxalsäure verwandelt. Aus der rothen Lösung fällt Wasser Harz. ANDERSON. Wässriges Pyrrol wird durch Salpetersäure hochroth. RUNGE. — Wässriges salzsaures Pyrrol wird durch *zweifach-chromsaures Kali* unter Bildung eines schwarzen Niederschlages zerlegt, es färbt sich mit *Anderthalb-Chloreisen* grün, dann schwarz und scheidet beim Erhitzen mit *Kupfervitriol* unter grüner Färbung der Lösung wenig schwarzes Pulver aus. — Aus *Zweifach-Chlorplatin* fällt kaltes salzsaures Pyrrol anfangs gelben, nach einigen Minuten schwarzen platinhaltigen Niederschlag. ANDERSON.

Pyrrol löst sich kaum in *Wasser.* Es löst sich langsam in wässrigen *Säuren,* nicht in *Alkalien.*

Chlorcadmium mit Pyrrol. — Durch Vermischen von weingeistigem Pyrrol mit weingeistigem Chlorcadmium. Weifses krystallisches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure und leicht zersetzbar durch Erhitzen mit Wasser und Weingeist. ANDERSON.

			ANDERSON.
16 C	96	23,50	23,25
2 N	28	6,85	
10 H	10	2,44	2,19
3 CdCl	274,5	67,21	
$2C^8NH^5,3CdCl$	408,5	100,00	

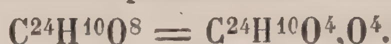
Chlorquecksilber-Pyrrol. — Scheidet sich beim Vermischen der weingeistigen Lösungen von Pyrrol und Chlorquecksilber als weifses, etwas krystallisches Pulver aus, das durch überschüssiges Chlorquecksilber leicht verändert wird. — Löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Weingeist, in letzterem unter theilweiser Zersetzung.

				Anderson.
	Im Vacuum.			Mittel.
8 C	48	7,88		7,73
N	14	2,31		
5 H	5	0,82		0,81
4 Cl	142	23,31		
4 Hg	400	65,68		66,89
$C^8NH^5,4HgCl$	609	100,00		

Pyrrol löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{24}H^{14}$; *Sauerstoffkern* $C^{24}H^{10}O^4$.

Piperinsäure.



$$C^{24}H^{10}O^8 = C^{24}H^{10}O^4,O^4.$$

v. Babo u. Keller. *Dissertat. von C. Keller.* Freiburg 1856, 16; *Freiburg. naturw. Berichte* 1856; *J. pr. Chem.* 72, 53; Ausz. *Chem. Centr.* 1858, 241; *Chem. Gaz.* 1858, 7; *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1857, 413.

Ad. Strecker. *Ann. Pharm.* 105, 317; *J. pr. Chem.* 74, 191; *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1857, 415.

Pipericylsäure. Weltzien.

Bildung. Piperin zerfällt beim Kochen mit weingeistigem Kali in Piperinsäure und Piperidin. v. Babo u. Keller. $C^{34}H^{19}NO^6 + 2HO = C^{24}H^{10}O^8 + C^{10}NH^{11}$. Strecker.

Darstellung. Man kocht 1 Th. Piperin mit 3 Th. Kalihydrat und 16 bis 20 Th. absolutem Weingeist unter Zurückfliefsen des Verdunsteten 12 Stunden, oder so lange eine herausgenommene Probe des Gemisches noch durch Wasser gefällt wird, scheidet die reichlich entstandenen Krystallplättchen von der braunen Mutterlauge, reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle, und zerlegt sie in Wasser gelöst durch verdünnte Salzsäure. Die als Gallerte ausgeschiedene Säure wird gesammelt, gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten. v. Babo u. Keller. Auch kann man das wässrige unreine Kalisalz durch Essigsäure neutralisiren, mit wenig Bleizuckerlösung versetzen, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Hydrothion von gelöstem Blei befreien und das Filtrat zum Krystallisiren verdunsten. v. Babo u. Keller.

Eigenschaften. Haarfeine gelbliche Nadeln, im feuchten Zustande schwefelgelbe, beim Trocknen zusammenschrumpfende Gallerte. Schmilzt bei 150°, sublimirt bei etwa 200° theilweis unverändert mit Geruch nach Cumarin und lässt braunen geschmolzenen Rückstand. Reagirt kaum sauer; v. Babo u. Keller.

					Strecker.
	Bei 100°.		v. Babo u. Keller.		Mittel.
24 C	144	66,06	66,08 bis	66,88	65,90
10 H	10	4,59	4,80 „	5,14	4,65
8 O	64	29,35	29,12 „	27,98	29,45
$C^{24}H^{10}O^8$	218	100,00	100,00	100,00	100,00

So nach Strecker, v. Babo u. Keller gaben die Formeln $C^{50}H^{22}O^{16}$ und $C^{50}H^{24}O^{16}$.

Zersetzungen. 1. Trockne Destillation vergl. oben. — 2. *Verbrennt* beim Erhitzen bei Luftzutritt mit Geruch nach Anis und lässt schwer verbrennliche Kohle. — 3. Wird durch *Vitriolöl* blutroth gefärbt, darauf verkohlt. — 4. Bildet beim Behandeln mit *Iod, Brom* oder *Chlor* Substitutionsproducte. — 5. Färbt sich in Berührung mit *Fünffach-Chlorphosphor* zinnoberroth, zerfliefst nach einigen Tagen unter Bildung von Chlorphosphorsäure und Ausscheidung zinnoberrother Krystalle. Wird das durch Fünffachchlorphosphor aus Piperinsäure erhaltene Product (die Krystalle? Kr.) mit Piperidin versetzt, so entsteht in Wasser und Kalilauge unlösliche, in concentrirter Salzsäure, in Weingeist und Aether lösliche Substanz. — 6. Geht durch Behandeln mit selbst schwacher *Salpetersäure* in eine orangefarbene Nitroverbindung über, die beim Erhitzen mit Kalihydrat Geruch nach Cumarin entwickelt. v. Babo u. Keller.

Verbindungen. Piperinsäure löst sich kaum in *Wasser*. v. Babo u. Keller.

Sie bildet mit den *Salzbasen* die piperinsauren Salze. Diese sind nach Strecker $C^{24}H^9MO^4$, nach v. Babo u. Keller halbsauer und $C^{50}H^{22}M^2O^{16}$ oder $C^{50}H^{20}M^2O^{16}$.

Piperinsaures Ammoniak. — Man trägt Piperinsäure in heifses concentrirtes wässriges Ammoniak, so lange sich noch davon löst, lässt das Filtrat erkalten und trocknet die erhaltenen Krystalle zuerst über einem Gemenge von Kalk und Salmiak, dann über Vitriolöl. — Farblose, atlasglänzende Schuppen, dem Gallenfett ähnlich. Färbt sich, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, durch Ammoniakverlust gelb. Verliert bei 100 bis 150° Ammoniak ohne weitere Veränderung und ohne Freiwerden von Wasser, zersetzt sich bei 180—200° unter Entwicklung von Anisgeruch. v. Babo u. Kelker.

Bei 50° im Vacuum.			v. Babo u. Keller.
24 C	144	61,28	61,77
N	14	5,95	5,73
13 H	13	5,53	6,17
8 O	64	27,24	26,33
$C^{24}H^9O^7,NH^4O$	235	100,00	100,00

Piperinsaures Kali. — Wird nach VII, 479 oder durch Auflösen der Säure in Kalilauge erhalten. — Gelblichweifse, seidenglänzende Blättchen, wohl des 2- und 2gliedrigen Systems. Verglimmt beim Erhitzen mit Geruch nach Anis, liefert bei der trocknen Destillation wenig carbolsäurehaltenden Theer und lässt Kohle und kohlensaures Kali. — Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, wenig in Weingeist und kaum in Aether. v. Babo u. Keller.

			v. Babo u. Keller. Mittel.
24 C	144	56,21	55,73
9 H	9	3,51	3,63
7 O	56	21,86	22,75
KO	47,2	18,42	17,89
$C^{24}KH^9O^8$	256,2	100,00	100,00

Piperinsaures Natron. — Fällt beim Auflösen der Säure in heifser Natronlauge und Erkälten als weifses Krystallpulver nieder, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Wird aus wässriger Lösung durch Weingeist gefällt. Piperinsaures Kali fällt aus concentrirtem wässrigen Chlorkalium, das 2 Procent Kochsalz hält, noch dieses Salz. v. Babo u. Keller.

Piperinsaurer Baryt. — Wird durch Fällen des wässrigen Kalisalzes mit Chlorbarium als weifser, lockerer Niederschlag erhalten. Mikroskopische Nadeln, erst in etwa 5000 Th. kochendem Wasser löslich und sich dabei etwas zersetzend.

Bei 100°.			v. Babo u. Keller. Mittel.
24 C	144	50,43	51,05
9 H	9	3,15	3,78
7 O	56	19,63	18,85
BaO	76,5	26,79	26,32
$C^{24}BaH^9O^8$	285,5	100,00	100,00

Piperinsaurer Strontian. — Wird als weifser Niederschlag beim Fällen des wässrigen Kalisalzes mit Strontiansalzen erhalten. v. Babo u. Keller.

Piperinsaurer Kalk. — Wässriges piperinsaures Kali fällt aus Chlorcalciumlösung feine Nadeln, etwas löslicher in Wasser als das Barytsalz. Hält 50,07 bis 52,62 Proc. C, 3,96 bis 4,10 Proc. H und 12,03 Proc. Kalk. v. Babo u. Keller.

Piperinsaure Magnesia. — Fällt aus den gemischten Lösungen von piperinsaurem Kali und salzsaurer Magnesia bei mäfsiger Verdünnung nach einigen Tagen in feinen langen Nadeln nieder. v. Babo u. Keller.

Aus *Thonerdesalzen* fällt piperinsaures Kali weifsen Niederschlag. v. Babo u. Keller.

Piperinsaures Manganoxydul. — Gelbliche, kleine, seidenglänzende Blättchen. v. Babo u. Keller.

Piperinsaures Zinkoxyd. — Gelblichweifser, käsiger Niederschlag, der durch wässriges Kalisalz aus Chlorzink gefällt wird. v. Babo u. Keller.

Das *piperinsaure Cadmiumoxyd* ist ein weifses Pulver, das *Bleioxydsalz* ein gelblicher Niederschlag, der sich beim Erhitzen etwas löst und beim Erkalten als weifses krystallisches Pulver niederfällt. — *Piperinsaures Eisenoxydul* ist gelblichweifs, unlöslich, leicht oxydirbar, *piperinsaures Kobaltoxydul* rosenroth, *Nickeloxydul* hellgrün, unlöslich. v. Babo u. Keller.

Piperinsaures Kupferoxyd. — Wird durch wässriges piperinsaures Kali aus Kupfervitriol, reichlicher bei Zusatz von etwas Ammoniak in feinen, himmelblauen Nadeln gefällt. Hält 49,67 C, 3,68 H, 15,36 O und 31,29 Proc. CuO. v. Babo u. Keller.

Piperinsaures Quecksilberoxydul. — Weifser Niederschlag, den Ammoniak reducirt. v. Babo u. Keller.

Piperinsaures Quecksilberoxyd. — Gelblichweifser Niederschlag, aus dem Kalilauge Quecksilberoxyd scheidet. v. Babo u. Keller.

Piperinsaures Silberoxyd. — Wird als farbloses, kaum krystallisches Pulver aus salpetersaurem Silberoxyd durch wässriges piperinsaures Kali gefällt. Unlöslich in Wasser und Weingeist. v. Babo u. Keller. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. Strecker.

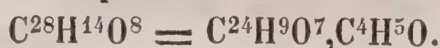
Bei 100°.			v. Babo u. Keller. Mittel.	Strecker. Mittel.
24 C	144	44,31	43,42	44,35
9 H	9	2,76	3,01	2,85
8 O	64	19,69	20,52	19,65
Ag	108	33,24	33,05	33,15
$C^{24}AgH^9O^8$	325	100,00	100,00	100,00

Beim Vermischen von wässrigem *Dreifach-Chlorgold* mit piperinsaurem Kali entsteht gelblichweifser Niederschlag, der bald Gold ausscheidet. v. Babo u. Keller.

Piperinsaures Piperidin vergl. VII, 485.

Piperinsäure löst sich in 275 Th. kaltem absoluten *Weingeist*, leicht in kochendem. Sie löst sich wenig in kaltem oder warmem *Aether*, kaum in *Schwefelkohlenstoff* oder *Steinöl* und etwas mehr in *Fune*. v. Babo u. Keller.

Piperinsäurevinester.



$$C^{28}H^{14}O^{8} = C^{24}H^{9}O^{7},C^{4}H^{5}O.$$

v. Babo u. Keller. *J. pr. Chem.* 72, 68.

Piperinsaures Kali wird bei längerem Einwirken von kochendem Iodvinafer schwierig angegriffen, leichter nach Zusatz von absolutem Weingeist. Man verdunstet überschüssigen Iodvinafer, vermischt den Rückstand mit viel Wasser und schüttelt mit Aether, welcher den Vinester aufnimmt und nach dem Verdunsten zurücklässt.

Farblose Krystallschuppen, bei 70—72° schmelzbar, in der Hitze mit Acroleïngeruch zersetzbar.

Nachtrag zu Band V, 618.

Piperidin.



$$C^{10}NH^{11} = C^{10}NH^{9},H^{2}.$$

Wertheim. *Ann. Pharm.* 70, 58.
Anderson. *Ann. Pharm.* 75, 82; *Compt. rend.* 31, 136. — *Ann. Pharm.* 84, 345; *Compt. rend.* 34, 564; *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1852, 545.
Cahours. *Compt. rend.* 34, 481; *Instit.* 1852, 98; *J. pr. Chem.* 56, 203; *Ann. Pharm.* 84, 342; *Chem. Gaz.* 1852, 167. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 76; Ausz. *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1852, 546.
v. Babo u. Keller. *J. pr. Chem.* 72, 53; Ausz. *Chem. Centr.* 1858, 241; *Chem. Gaz.* 1858, 7; *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1857, 413.

Wertheim u. Rochleder beobachteten zuerst das Auftreten einer flüchtigen Base beim Erhitzen von Piperin mit Kalk-Natronhydrat, die sie anfangs (*Ann. Pharm.* 54, 255) für Anilin, später (*Ann. Pharm.* 70, 58) für Picolin hielten. Anderson und Cahours erhielten unabhängig von einander dieselbe Base, erkannten ihre Eigenthümlichkeit und Letzterer vorzugsweis untersuchte ihre chemischen Verhältnisse. Nach Wertheim's letzten Angaben (*Gerhardt, Traité* 4, 98) ist die flüchtige Base, welche Kalk-Kalihydrat aus Piperin bildet, $C^{12}NH^{13}$, insofern er im gut krystallisirten Platindoppelsalz 23,11 und 23,86 C, 4,71 und 4,54 H und 32,49 Pt fand. (Rechnung $C^{12}NH^{13},HCl,PtCl^{2}$ = 23,56 C, 4,58 H, 32,41 Pt).

Bildung. 1. Beim Destilliren von Piperin mit Kalk-Kalihydrat. Cahours. — 2. Piperin zerfällt beim Kochen mit weingeistigem Kali in piperinsaures Kali und Piperidin. v. Babo u. Keller. $C^{34}NH^{19}O^{6} + KO,HO = C^{24}KH^{9}O^{8} + C^{10}NH^{11}$. Strecker (*Ann. Pharm.* 105, 320). — 3. Erhitzt man Piperin mit Salpetersäure und kocht das gebildete braune Harz mit Kalilauge, so geht Piperidin über. Anderson.

Darstellung. 1. Man unterwirft ein Gemisch von 1 Th. Piperin mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Kalk-Kalihydrat der trocknen Destillation, entwässert das Destillat mit Stücken Kalihydrat und sammelt das beim Rectificiren bei 106° Uebergehende. Cahours. — 2. Man zerlegt Pi-

perin nach VII, 479 durch Kochen mit weingeistigem Kali und destillirt die von den Krystallen des piperinsauren Kalis getrennte Mutterlauge in vorgelegte Salzsäure, wo salzsaures Piperidin erhalten wird. v. BABO u. KELLER.

Eigenschaften. Klare, farblose Flüssigkeit, nach Ammoniak und Pfeffer riechend. Schmeckt stark ätzend, CAHOURS, bei starker Verdünnung bitter. WERTHEIM. Kocht bei 106°. Dampfdichte = 2,958. CAHOURS. Reagirt stark und bleibend alkalisch. Färbt Chlorkalklösung nicht violett. WERTHEIM.

			CAHOURS. Mittel.
10 C	60	70,58	70,42
N	14	16,48	16,60
11 H	11	12,94	13,01
$C^{10}NH^{11}$	85	100,00	100,03

	Maass.	Dampfdichte.
C-Dampf	10	4,1600
H-Gas	11	0,7623
N-Gas	1	0,9706
Piperidindampf	2	5,8929
	1	2,9265

Zersetzungen. 1. Bildet mit *Chlor* oder *Brom* öliges, nicht mehr basisches Product. — 2. Wird durch *salpetrige Säure* heftig angegriffen und in eine schwere, gewürzhaft riechende Flüssigkeit verwandelt, vielleicht $C^{10}H^{10}O^2$ und $C^{10}H^9XO^2$. CAHOURS. — 3. *Schwefelkohlenstoff* wirkt lebhaft unter Freiwerden von viel Wärme auf Piperidin, ohne Hydrothion zu entwickeln, und bildet die Verbindung $C^{22}N^2H^{22}S^4$ (VII, 485). CAHOURS. — 4. Wird durch *Cyansäuredampf* oder feuchtes *Chlorcyan* in Piperidinharnstoff, durch *Cyansäureformester* in Formepiperidinharnstoff und durch *Cyansäurevinester* in Vinepiperidinharnstoff verwandelt. Trocknes Chlorcyan bildet salzsaures Piperidin und flüssiges, dem Cyanamid entsprechendes Product, das mit Wasser Piperidinharnstoff liefert. CAHOURS. — 5. Bildet beim Erhitzen mit *Iodformafer*, *-Vinafer* oder *-Mylafer* Hydriod-Forme-, Vine- und Mylepiperidin. CAHOURS. — 6. Erhitzt sich heftig mit *Chloracetyl*, *-Benzoyl*, *-Cumyl*, bildet salzsaures Piperidin und Acetyl-, Benzoyl- und Cumylpiperid. CAHOURS.

Verbindungen. Piperidin löst sich in *Wasser* nach allen Verhältnissen. CAHOURS.

Piperidin verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden *Salzen*. Es verhält sich gegen Salzlösungen dem wässrigen Ammoniak ähnlich, aber löst Kupferoxyd und Zinkoxyd nicht. CAHOURS.

Schwefelsaures Piperidin. — Wird durch Neutralisiren von Schwefelsäure mit Piperidin in zerfliefslichen Krystallen erhalten. Ist $C^{10}NH^{11},SO^3,HO$. CAHOURS.

Hydriod-Piperidin. — Lange, dem salzsauren Piperidin ähnliche Nadeln. CAHOURS.

			CAHOURS.
10 C	60	28,30	28,18
N	14	6,62	6,69
12 H	12	5,65	5,72
I	126	59,43	
$C^{10}NH^{11},HI$	212	100,00	

Mit *Hydrobrom* bildet Piperidin leicht krystallisirbares Salz. CAHOURS.

Salzsaures Piperidin. — Lange, farblose Nadeln oder Säulen, die bei gelinder Wärme verdampfen. Luftbeständig. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. ANDERSON. CAHOURS.

			CAHOURS. Mittel.
10 C	60	49,38	49,21
N	14	11,52	11,65
12 H	12	9,87	10,00
Cl	35,5	29,23	29,00
$C^{10}NH^{11}$,HCl	121,5	100,00	99,86

Salpetersaures Piperidin. — Kleine Nadeln, die durch Verdunsten des mit schwacher Salpetersäure neutralisirten Piperidins im Vacuum erhalten werden. Zerfällt beim Erhitzen, gewürzhaften Geruch ausstofsend. Löst sich leicht in Weingeist. CAHOURS.

			CAHOURS.
10 C	60	40,54	40,68
2 N	28	18,90	
12 H	12	8,11	8,24
6 O	48	32,45	
$C^{10}NH^{11},NO^5$,HO	148	100,00	

Mit *Dreifach-Chlorgold* bildet das salzsaure Piperidin kleine, schön gelbe Nadeln. CAHOURS.

Einfach-Chlorplatin-Piperidin. — Einfachchlorplatin wirkt heftig auf Piperidin, $C^{10}NH^{11}$,PtCl bildend. Dieses in viel kochendem Wasser gelöst, scheidet beim Verdunsten dem grünen Einfachchlorplatin-Ammoniak von MAGNUS (III, 741) entsprechende Piperidinverbindung aus. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 1858, 346; *J. pr. Chem.* 76, 251).

Chlorplatin-salzsaures Piperidin. — Lange orangefarbene Nadeln oder Säulen, sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist löslich. ANDERSON. CAHOURS. Von WERTHEIM durch Neutralisiren vom Piperidin mit Schwefelsäure, Verdunsten der Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Weingeist und Vermischen der weingeistigen Lösung mit überschüssiger Salzsäure und weingeistigem Zweifach-Chlorplatin in zarten orangegelben Federchen erhalten.

Bei 100°.			WERTHEIM.	CAHOURS. Mittel.
10 C	60	20,65	23,39	20.45
N	14	4,82		4,93
12 H	12	4,13	2,94	1,23
3 Cl	106,5	36,65		36,45
Pt	98	33,75	32,62	33,81
$C^{10}NH^{11}$,HCl,$PtCl^2$	290,5	100,00		99,87

Oxalsaures Piperidin. — Feine Nadeln, durch Neutralisiren von Piperidin mit wässriger Oxalsäure und Umkrystallisiren zu erhalten. CAHOURS.

			CAHOURS.
12 C	72	55,38	55,58
N	14	10,77	10,84
12 H	12	9,23	9,39
4 O	32	24,62	24,19
$C^{10}NH^{11},C^2HO^4$	130	100,00	100,00

Piperinsaures Piperidin. — Wird beim Lösen von Piperinsäure in wässrigem Piperidin als Krystallbrei, bei Verdünnung in farblosen, seidenglänzenden Blättern erhalten. — Färbt sich an der Luft oder über Vitriolöl gelb durch Verlust an Piperidin. Schmilzt bei 120° ohne weitere Veränderung, entwickelt bei stärkerem Erhitzen Piperidin und zerfällt dann. Wird durch längeres Erhitzen auf 150° in Wasser theilweis unlöslich, aber scheidet dann in alkalischer Lösung mit Säuren zersetzt unveränderte Piperinsäure aus. Verhält sich gegen Fünffach-Chlorphosphor ähnlich wie Piperinsäure. Hält 26,75 Proc. Piperidin. v. Babo u. Keller. (Rechnung 28,05 Proc.)

	Ueber Vitriolöl.		v. Babo u. Keller.
34 C	204	67,32	66,11
N	14	4,62	
21 H	21	6,93	7,29
8 O	64	21,13	
$C^{24}H^{10}O^{8},C^{10}NH^{11}$	303	100,00	

Hatte etwas Piperidin verloren. v. Babo u. Keller.

Piperidin löst sich in *Weingeist*. — Es macht *Eiweiss* nach reichlich einer Viertelstunde gerinnen. Wertheim.

Gepaarte Verbindungen des Piperidins.

Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Piperidin.


$C^{22}N^{2}H^{22}S^{4}$.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 88.

Pipéryl-sulfocarbonate de pipéridine. Gerhardt (*Traité* 4, 105). *Sulfocarbonyl-Bipiperylsulfbiaminsäure.* Weltzien (*Syst.* 231).

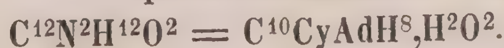
Vergl. VII, 483.

Man tropft Schwefelkohlenstoff vorsichtig in Piperidin und krystallisirt die unter heftiger Wärmeentwicklung erstarrte Masse aus Weingeist um.

Feine Nadeln oder Krystalle des 2- und 1gliedrigen Systems. Fig. 100. Rhombische Säule u, auf deren stumpfe Seitenkante die schiefe Endfläche i aufgesetzt ist. Die stumpfen Kanten i zu u durch die Octaederflächen α abgestumpft. u:u vorn = 116°4, an der Seite = 63° 56′. i:u über α = 96° 52′; α:u = 141° 6′, α:i = 135° 46′ berechnet. de Sénarmont (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 89).

			Cahours.
22 C	132	53,65	53,61
2 N	28	11,38	
22 H	22	8,94	8,90
4 S	64	26,03	25,90
$C^{22}N^{2}H^{22}S^{4}$	246	100,00	

Piperidinharnstoff.


$C^{12}N^{2}H^{12}O^{2} = C^{10}CyAdH^{8},H^{2}O^{2}$.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 84.

Urée pipéridique.

Bildung. 1. Aus Cyansäuredampf und Piperidin. — 2. Aus gelöstem schwefelsauren Piperidin und cyansaurem Kali. — 3. Aus feuchtem Chlorcyan und Piperidin.

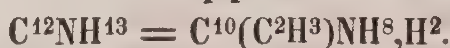
Darstellung. Man kocht die nach gleichen Atomen gemischten Lösungen von schwefelsaurem Piperidin und cyansaurem Kali zur Trockne ein und erschöpft den Rückstand mit starkem Weingeist, wo bei freiwilligem Verdunsten der Lösung der Harnstoff krystallisirt.

Eigenschaften. Lange weifse Nadeln.

			CAHOURS.
12 C	72	56,25	56,32
2 N	28	21,87	22,05
12 H	12	9,37	9,41
2 O	16	12,51	12,22
$C^{12}N^{2}H^{12}O^{2}$	128	100,00	100,00

Löst sich in *Wasser* und *Weingeist.*

Formepiperidin.



$$C^{12}NH^{13} = C^{10}(C^{2}H^{3})NH^{8},H^{2}.$$

CAHOURS (1853). *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 91.

Methylpiperidin.

Wird Piperidin mit einem gleichen Maafs von erkältetem Iodformafer tropfenweise gemischt, so entsteht unter heftiger Wärmeentwicklung Krystallmasse von Hydriod-Formepiperidin, aus deren wässriger Lösung die ölige Basis durch Kali geschieden wird.

Durchsichtiges Oel, bei 118° siedend, von gewürzhaftem und ammoniakalischem Geruch. Dampfdichte = 3,544.

			CAHOURS.	Maafs.		Dichte.
12 C	72	72,72	72,83	C-Dampf	12	4,992
N	14	14,15	14,35	N-Gas	1	0,970
13 H	13	13,13	13,24	H-Gas	13	0,901
$C^{12}NH^{13}$	99	100,00	100,42	Formepip-Dampf	2	6,863
					1	3,431

Formepiperidin wird beim Erhitzen mit *Iodformafer* in Hydriod-Biformepiperidin verwandelt.

Formepiperidin löst sich in *Wasser.*

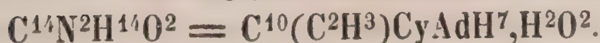
Salzsaures Formepiperidin. — Schöne farblose Nadeln.

			CAHOURS.
12 C	72	53,13	52,91
N	14	10,33	
14 H	14	10,33	10,43
Cl	35,5	26,21	26,31
$C^{12}H^{13},HCl$	135,5	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Formepiperidin. — Wird bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen Lösung bald in Nadeln, bald in orangefarbenen Tafeln erhalten.

			CAHOURS.
12 C	72	23,64	2377
N	14	4,59	
14 H	14	4,59	4,63
3 Cl	106,5	34,97	
Pt	98	32,21	32,40
$C^{12}NH^{13},HCl,PtCl^{2}$	304,5	100,00	

Formepiperidinharnstoff.



$$C^{14}N^{2}H^{14}O^{2} = C^{10}(C^{2}H^{3})CyAdH^{7},H^{2}O^{2}.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 85.

Méthylurée pipèridique.

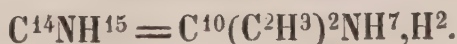
Piperidin erhitzt sich beim Zuleiten von Cyansäureformesterdampf heftig und erstarrt beim Erkalten. Man reinigt die Masse durch Auspressen und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist.

Lange, stark glänzende Nadeln.

	Geschmolzen.		Cahours.
14 C	84	59,15	58,91
2 N	28	19,71	19,52
14 H	14	9,86	10,04
2 O	16	11,28	11,53
$C^{14}N^{2}H^{14}O^{2}$	142	100,00	100,00

Löst sich leicht in kochendem *Weingeist.*

Biformepiperidin.



$$C^{14}NH^{15} = C^{10}(C^{2}H^{3})^{2}NH^{7},H^{2}.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 94.

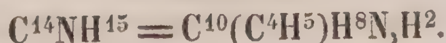
Diméthyl-piperyl-ammonium, Gerhardt, beim Hinzudenken von 1 At. H. — Dem Trivinanilin Hofmann's (V, 746), genauer dem Vineformconiin (VI, 534) entsprechend. Kr.

Nur in Verbindung mit Hydriod bekannt.

Das unter schwacher Wärmeentwicklung erfolgende Gemisch von Iodformafer und Formepiperidin erstarrt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° nach mehreren Tagen. Durch Abdestilliren des überschüssigen Iodformafers, Auflösen des Rückstandes in Weingeist und Verdunsten werden schöne Krystalle von Hydriod-Biformepiperidin erhalten. Diese verdampfen beim Erhitzen für sich oder mit Kalistücken theilweis unzersetzt und zerfallen zum andern Theil in Iodformafer und Formepiperidin.

			Cahours.
14 C	84	35,00	34,90
N	14	5,83	5,92
16 H	16	6,67	6,75
J	126	52,50	
$C^{14}NH^{16}I$	240	100,00	

Vinepiperidin.



$$C^{14}NH^{15} = C^{10}(C^{4}H^{5})H^{8}N,H^{2}.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 95.

Aethylpiperidin.

Piperidin erhitzt sich in Berührung mit Iodvinafer, doch weniger heftig als mit Iodformafer und erstarrt beim darauffolgenden Erhitzen des Gemenges im Wasserbade zur Krystallmasse von Hydriod-Vinepiperidin, aus der Kali öliges Vinepiperidin scheidet.

Farbloses, leichtbewegliches Oel, von 128° Siedpunct. Leichter als Wasser. Riecht gewürzhafter als Piperidin. Dampfdichte = 3,986.

			CAHOURS. Mittel.		Maafs.	Dichte.
14 C	84	74,33	74,19	C-Dampf	14	5,8240
N	14	12,40	12,59	N-Gas	1	0,9700
15 H	15	13,27	13,19	H-Gas	15	1,0395
$C^{14}NH^{15}$	113	100,00	99,97	Vinepiper.-Dampf	2	7,8335
					1	3,9167

Wird durch Erhitzen mit *Iodvinafer* in Hydriod-Bivinepiperidin verwandelt.

Löst sich weniger leicht in *Wasser* als Piperidin.

Salzsaures Vinepiperidin. — Schöne, stark glänzende Nadeln, $C^{14}NH^{15},HCl$.

Chlorplatin-salzsaures Vinepiperidin. — Man fällt concentrirtes wässriges salzsaures Vinepiperidin mit Chlorplatin und löst den Niederschlag durch Erwärmen mit wässrigem Weingeist. Sehr schöne orangefarbene Säulen.

			CAHOURS.
14 C	84	26,37	26,23
N	14	4,39	4,28
16 H	16	5,02	5,16
3 Cl	106,5	33,44	
Pt	98,0	30,78	30,86
$C^{14}NH^{15},HCl,PtCl^2$	318,5	100,00	



Vinepiperidin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

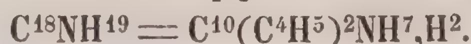
Vinepiperidinharnstoff.

$$C^{14}N^2H^{16}O^2 = C^{10}(C^4H^5)CyAdH^7,H^2O^2.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 86.

Wird wie Formepiperidinharnstoff aus Cyansäurevinester und Piperidin erhalten und gleicht diesem.

			CAHOURS. Mittel.
16 C	96	61,54	61,54
2 N	28	17,94	18,13
16 H	16	10,26	10,22
2 O	16	10,26	10,11
$C^{16}N^2H^{16}O^2$	156	100,00	100,00



Bivinepiperidin.

$$C^{18}NH^{19} = C^{10}(C^4H^5)^2NH^7,H^2.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 97.

Biäthylpiperidin. — Wie das Biformepiperidin (VII, 487) zu betrachten. Nur als Hydrat und in Verbindung mit Säuren bekannt.

Das Gemisch von Iodvinafer und Vinepiperidin erstarrt bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade zur klebrigen Masse, die in Wasser nach allen Verhältnissen löslich, beim Verdunsten nicht krystallisirt, in Berührung mit Silberoxyd und Wasser Iodsilber abscheidet und

eine bitter schmeckende, alkalisch reagirende Lösung des Bivinepiperidins liefert.

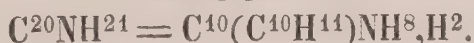
Diese Lösung lässt beim Verdunsten im Vacuum zerfliefsliche Krystalle von *Bivinepiperidinhydrat*, die beim Erhitzen in Vinepiperidin und brennbares Gas zerfallen.

Salzsaures Bivinepiperidin. — Bivinepiperidinhydrat löst sich unter Freiwerden von Wärme in wässriger Salzsäure und lässt beim Verdunsten zerfliefsliche Schuppen.

Chlorplatin-salzsaures Bivinepiperidin. — Fällt beim Vermischen des salzsauren Salzes mit wässrigem Zweifach-Chlorplatin nieder, oder krystallisirt beim Erkalten der kochend und verdünnt gemischten Lösungen in kleinen orangefarbenen Krystallen, dem Zweifachchlorplatinkalium ähnlich.

			CAHOURS.
18 C	108	31,17	31,01
N	14	4,06	
20 H	20	5,76	5,82
3 Cl	106,5	30,73	
Pt	98	28,28	28,28
$C^{18}NH^{19},HCl,PtCl^2$	346,5	100,00	

Mylepiperidin.


$$C^{20}NH^{21} = C^{10}(C^{10}H^{11})NH^8,H^2.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 99.

Amylpiperidin.

Man erhitzt Piperidin mit Iodmylafer im Wasserbade mehrere Tage, löst die entstandene Krystallmasse in wenig Wasser und destillirt sie mit Stücken Aetzkali. Das ölige Destillat wird mit geschmolzenem Kalihydrat getrocknet und rectificirt.

Farbloses Oel, von 186° Siedpunct, nach Ammoniak und Fuselöl riechend. Dampfdichte = 5, 477.

			CAHOURS.		Maafs.	Dichte.
20 C	120	77,41	77,54	C-Dampf	20	8,3200
N	14	9,04	9,17	N-Gas	1	0,9706
21 H	21	13,55	13,63	H-Gas	21	1,4553
$C^{20}NH^{21}$	155	100,00	100,00	Mylepip.-Dampf	2	10,7459
					1	5,3729

Löst sich schwieriger in *Wasser* als Forme- und Vinepiperidin. Bildet mit den meisten *Säuren* krystallisirbare Salze.

Hydriod-Mylepiperidin. — Breite weifse glänzende Blätter.

			CAHOURS.
20 C	120	42,55	42,26
N	14	4,96	5,12
22 H	22	7,80	7,74
J	126	44,69	
$C^{20}NH^{21},HI$	282	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Mylepiperidin. — Zweifach-Chlorplatin scheidet aus der warmen Lösung des salzsauren Mylepiperidins dunkel-orangegelbe Oeltropfen, die nach einigen Stunden krystallisch

erstarren. Diese, in mässig warmem verdünnten Weingeist gelöst, schiessen in schön orangerothen, sehr harten Säulen an.

			CAHOURS.
20 C	120	33,28	33,13
N	14	3,87	
22 H	22	6,10	6,23
3 Cl	106,5	29,54	
Pt	98	27,21	27,39
$C^{30}NH^{21},HCl,PtCl^{2}$	360,5	100,00	

Benzopiperid.



$$C^{24}NH^{15}O^{2} = C^{10}NH^{8}(C^{14}H^{5}O^{2}),H^{2}\,?$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 88.

Benzopiperide.

Beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf Piperidin wird unter Freiwerden von viel Wärme ein schweres Oel erhalten, das an säurehaltiges Wasser salzsaures Piperidin abgibt, während bald erstarrendes Benzopiperid ungelöst bleibt. Dieses wird aus Weingeist umkrystallisirt. — Schöne farblose Säulen.

			CAHOURS. Mittel.
24 C	144	76,18	75,91
N	14	7,41	7,57
15 H	15	7,94	8,11
2 O	16	8,47	8,41
$C^{24}NH^{15}O^{2}$	189	100,00	100,00

Löst sich leicht in *Weingeist.*

Cumylpiperid.



$$C^{30}NH^{21}O^{2} = C^{10}NH^{8}(C^{20}H^{11}O^{2}),H^{2}\,?$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 88.

Wird durch Einwirkung von Chlorcumyl auf Piperidin, wie das Benzopiperid erhalten. — Schöne Tafeln.

			CAHOURS.
30 C	180	77,92	78,05
N	14	6,06	
21 H	21	9,09	9,18
2 O	16	6,93	
$C^{30}NH^{21}O^{2}$	231	100,00	

Gepaarte Verbindung der Piperinsäure.

Piperin.



$$C^{34}NH^{19}O^{6}.$$

OERSTED (1819). *Schw.* 29, 80; *J. Phys.* 90, 173.
PELLETIER. *Ann. Chim. Phys.* 16, 344; *Schw.* 32, 435. — *Ann. Chim. Phys.* 51, 199; *Schw.* 67, 93; *Ann. Pharm.* 6, 33.
MERCK. *N. Tr.* 20, 1, 134.
WACKENRODER. *Br. Arch.* 37, 349.
DUFLOS. *Schw.* 61, 220.
VARRENTRAPP u. WILL. *Ann. Pharm.* 39, 283.

Th. Wertheim. *Ann. Pharm.* 70, 58; *Pharm. Centr.* 1849, 520; *N. J. Pharm.* 17, 65; *Compt. chim.* 1849, 375; *Lieb. Kopp. Jahresb.* 1849, 378.
Gerhardt. *Compt. chim.* 1849, 375; *Lieb. Kopp. Jahresb.* 1849, 379. — *Rev. scient.* 10, 201. — *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 253.
Anderson. *Ann. Pharm.* 75, 82; *Compt. rend.* 31, 136. — *Ann. Pharm.* 84, 345; *Lieb. Kopp. Jahresb.* 1852, 545.
Cahours. *Compt. rend.* 34, 481; *J. pr. Chem.* 56, 203; *Ann. Pharm.* 84, 342; *Chem. Gaz.* 1852, 167. — Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 76.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 95, 106.
v. Babo u. E. Keller. *Dissert. von E. Keller.* Freiburg 1856, 16; *J. pr. Chem.* 72, 53; Ausz. *Chem. Centr.* 1858, 241; *Chem. Gaz.* 1858, 7; *Lieb. Kopp. Jahresb.* 1857, 413.
A. Strecker. *Ann. Pharm.* 105, 317; *J. pr. Chem.* 74, 191; *Lieb. Kopp. Jahresb.* 1857, 415.

1819 von Oersted entdeckt.

Vorkommen. Im schwarzen und langen Pfeffer. — Im schwarzen Pfeffer von Westafrika, *Cubeba Clusii*, welcher kein Cubebin enthält. Stenhouse.

Darstellung. 1. Man erschöpft grobgepulverten Pfeffer mit kaltem Wasser, digerirt das rückständige Pulver wiederholt mit Weingeist von 80 Proc., destillirt aus den Tincturen den Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zum Extract und wäscht dieses nach mehrtägigem Stehen in der Kälte mit Wasser aus. Man löst den ungelöst gebliebenen Rückstand in Weingeist, fügt $^1/_{16}$ vom angewandten Pfeffer an Kalkhydrat hinzu, filtrirt nach eintägiger Digestion und befördert zum Krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle werden, so weit sie noch unrein sind, durch Zerreiben und Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. Wittstein. (*Darstell. u. Prüf.* 521.) Voget (*Br. Arch.* 26, 294) empfahl bereits das Auswaschen des Pfeffers mit Wasser, Pfeil (*Mag. Pharm.* 13, 56) und Hopf (*Repert.* 25, 400) die Anwendung von Kalkhydrat. Auch Henkenius (*Mag. Pharm.* 13, 59) verfährt ähnlich. — So werden 2,4 Proc. vom Pfeffer an Piperin erhalten. Voget. Wittstein.

2. Man zieht weissen Pfeffer mit Weingeist von 0,833 spec. Gew. aus, destillirt die Tinctur bis zum Extract, vermischt dieses mit Kalilauge, welche das Harz löst und ein grünes Pulver zurücklässt. Letzteres wird mit Wasser gewaschen, in Weingeist von 0,833 spec. Gew. gelöst und zum Krystallisiren befördert. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird das Piperin farblos erhalten. Poutet. (*J. chim. méd.* 1, 531; *Berzel. Lehrb.* 3. *Aufl.* 7, 577). Dieser Methode geben Pelletier und Berzelius den Vorzug. Vergl. auch Buchner (*Repert.* 22, 270), Carpenter (*Sill. am. J.* 13, 334), Meli (*Brugn. Giorn.* 17, 76). — Stenhouse löst das mit Holzgeist bereitete Extract der Cubeben in Weingeist und vermischt mit concentrirter Kalilauge, wo sich ein braunes Oel ausscheidet, das beim Stehen Krystalle gibt. Die Mutterlauge gibt bei neuem Zusatz von Kalilauge eine neue Ausscheidung, die nochmals Krystalle absetzt. Diese werden durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt.

3. Winkler destillirt von der weingeistigen Tinctur des langen Pfeffers den Weingeist ab, löst den Rückstand in der erforderlichen Menge heissem Weingeist, fällt die Lösung durch Bleiessig, fügt zu dem Filtrate in der Wärme nur so viel Schwefelsäure, als zur Fällung des Bleioxyds nöthig ist, filtrirt warm, destillirt vom Filtrate den Weingeist ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus und löst das hierin Ungelöste in heissem Weingeist, wo beim Erkalten Piperin anschiesst (*Mag. Pharm.* 18, 153).

Unreines Piperin kann durch Waschen mit absolutem Weingeist, besser mit schwacher Kalilauge, HENRY u. PLISSON, gereinigt werden.

Eigenschaften. Farblose, glasglänzende, plattgedrückte, vierseitige, schief abgestumpfte Säulen. PELLETIER. Rhombische Säulen mit Seitenkanten von etwa 95° u. 85°. GMELIN. Schief rhombische Säulen mit Winkeln von 92° 45′ und 87° 15′. Die Endfläche ist auf der grösseren Seitenkante schief aufgesetzt mit Winkeln von 106° 30′ und 73° 30′. WACKENRODER. Rhomboïdische Säulen mit Winkeln von 85° 40′ und 94° 20′. REGNAULT. — KOPP (*Einleitung in die Krystallographie* S. 312) beschreibt rhombische Säulen von 84° 30′, deren spitz aufgesetzte Endfläche mit der Säule 75° 50′ macht. — Rhombische Säule mit auf der stumpfen Kante schief aufgesetzter Basis; scharfe Seitenkante oft abgestumpft. Fig. 85 ohne α u. f. u : u = 84° 42′; i : u nach hinten = 75° 30′ 32″. DAUBER (*Ann. Pharm.* 74, 204). — Zwei und eingliedrige Krystalle. Fig. 87 ohne α. Rhombische Säule, u : u (vorn) = 95° 22′; an der durch t abgestumpften Kante also u : u = 84° 38′; u : h = 120° 42′; u nach hinten 75° 45′ nach vorn 104° 15′. i : h = 135° 3′; h : h = 121° 13′ berechnet. Die Winkel des rhomb. Prisma nur an sehr kleinen Krystallen zu messen, an grösseren sind die Flächen gebogen und die Kanten schlecht ausgebildet. Die octaedrischen Flächen h waren nur an einem der untersuchten Krystalle ausgebildet. HAIDINGER giebt aber an, dafs auch Abstumpfungen der Combinationskante i:u oben vorn durch die andere Hälfte des Octaeders (Fig. 100, α) gleichzeitig damit vorkommen. Wenig vollkommener, bisweilen fettartiger Glasglanz. Farbe der untersuchten Krystalle grünlichgelb, citronengelb. Durchsichtig bis halbdurchsichtig, trichromatisch. Mit der dichroskopischen Loupe zeigen sich folgende Farbentöne: senkrecht gegen i nahe farblos, hellster Ton; Farbe der Achse b, welche die Flächen t verbindet, gelb lichter; die der Achse a (parallel mit i) gelb dunkler. SCHABUS (*Bestimmung d. Krystallgest.* p. 177).

Schmilzt bei etwa 100°, PELLETIER, bei 110° oder darüber, WACKENRODER, zum blassgelben durchsichtigen Oel, das beim Erkalten zum blassgelben durchsichtigen, starklichtbrechenden Harz erstarrt. GMELIN. WACKENRODER. Spec. Gew. des geschmolzenen Piperins 1,1931 bei 18°. WACKENRODER. Fast geschmacklos, VOGET, aber schmeckt in weingeistiger Lösung scharf pfefferartig. Unreines Piperin besitzt selbst scharfen Geschmack. Ohne alkalische Reaction. PELLETIER. Bewirkt in Lösung keine Ablenkung des polarisirten Lichts. BOUCHARDAT (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 227).

			LIEBIG.	PELLETIER.	REGNAULT. Mittel.
34 C	204	71,58	69,78	69,47	71,19
N	14	4,91	4,09	4,51	4,94
19 H	19	6,67	6,69	6,80	6,78
6 O	48	16,84	19,44	19,22	17,09
$C^{34}NH^{19}O^6$	285	100,00	100,00	100,00	100,00

	GERHARDT. Mittel.	LAURENT.	STENHOUSE. Mittel.
C	71,52	71,66	71,72
N	4,81		4,76
H	6,68	6,66	6,66
O	16,99		16,86
	100,00		100,00

WILL u. VARRENTRAPP fanden 4,56 Proc. N.

REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 68, 158) gab zuerst die richtige Formel, die LAURENT (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 363) bestätigte, STRECKER's Untersuchung end-

gültig fesstellte. Frühere Formeln: $C^{40}NH^{24}O^{8}$, Pelletier, $C^{40}NH^{22}O^{8}$, Liebig (*Ann. Pharm.* 6, 36), $C^{70}N^{2}H^{38}O^{12}$, Gerhardt, $C^{70}N^{2}H^{39}O^{12}$, Wertheim, $C^{70}N^{2}H^{40}O^{12}$, v. Babo u. Keller. — Vergl. auch O. Henry u. Plisson (*J. Pharm.* 17, 449).

Zersetzungen. 1. Schwärzt sich bei der *trocknen Destillation* und liefert braunes brenzliches Oel, aus dem kohlensaures Ammoniak anschiesst. Gmelin. — 2. Schmilzt im Platinlöffel erhitzt wie Wachs, entzündet sich bei starker Hitze und lässt leicht zerstörbare Kohle. Merck. — 3. Piperin wird, wenn es in säurehaltigem Wasser der Einwirkung des *electrischen Stroms* ausgesetzt wird, heftig angegriffen, wie nur immer von heisser concentrirter Salpetersäure. Hlasiwetz u. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 5, 447). — 4. Wird durch *Vitriolöl* blutroth gefärbt, verliert diese Farbe bei Wasserzusatz und scheint nicht merklich verändert, wenn das Vitriolöl nicht zu lange einwirkte. Pelletier. Vitriolöl löst einen Theil des Piperins mit derselben Farbe, den Wasser in Flocken fällt. Dulong (*J. Pharm.* 11, 52). Die Lösung wird beim Stehen schwarz. Wackenroder. Vergl. auch Duflos (*Schw.* 61, 220). Die Lösung in Vitriolöl wird durch zweifach-chromsaures Kali unter Gasentwicklung braungrün, endlich schmutziggrün, durch Bleisuperoxyd schmutzig braunroth, dann schwarz. Riegel (*N. Br. Arch.* 58, 293.) Vergl. auch Eboli (*N. Br. Arch.* 85, 186). — 5. *Brom* verwandelt Piperin in ein eigenthümliches, nicht krystallisches Product. Gerhardt. *Iod* wirkt erst beim Zusammenschmelzen, die dunkelschwarzbraune Masse erhärtet beim Erkalten. Wackenroder. — 6. *Salpetersäure* färbt Piperin grüngelb, orange, dann roth, löst es mit gelber Farbe, durch Wasser in schmutzig gelben Flocken fällbar und erzeugt bei weiterer Einwirkung Kleesäure und gelbes künstliches Bitter. Pelletier. Oersted. Wackenroder. Concentrirte Salpetersäure bildet orangerothes Harz, welches sich beim Erhitzen theilweis mit dunkler werdender Farbe löst. Aus der Lösung scheiden Wasser und Alkalien kein Piperin mehr. Duflos. Das braune Harz, welches unter heftiger Einwirkung, Freiwerden von salpetriger Säure und Geruch nach Bittermandelöl durch Salpetersäure aus Piperin erzeugt wird, färbt sich mit Kalihydrat prächtig blutroth und lässt beim Kochen damit Piperidin übergehen. Anderson. Beim Behandeln von Piperin mit *salpetriger Säure* und darauffolgendem Destilliren mit Kalilauge erhielten v. Babo u. Keller flüchtige Nadeln von Cumaringeruch, in kochendem Wasser schmelzbar, löslich in Weingeist und Aether, die nach dem Schmelzen mit Kalihydrat sich gegen Anderthalb-Chloreisen wie Salicylsäure verhielten.

7. Wird beim Kochen mit weingeistigem *Kali* in piperinsaures Kali und Piperidin zerlegt. v. Babo u. Keller. $C^{34}NH^{19}O^{6} + KO,HO = C^{24}KH^{9}O^{8} + C^{10}NH^{11}$. Strecker (*Ann. Pharm.* 105, 317). — Liefert beim Erhitzen mit *Kalk-Kalihydrat* eine flüchtige Basis, Wertheim (vergl. auch VII, 482), Piperidin, Cahours. Das Destillat hält Wasser, zwei flüchtige Basen, von dem Piperidin die Hauptmenge bildet und Spuren eines neutralen, gewürzhaft nach Benzoe riechenden Körpers. Cahours. Erhitzt man im Oelbade nicht über 160°, so entsteht kein Ammoniak, während im Rückstande braune, beim Erkalten erhärtende Masse bleibt. Wird diese gepulvert, zur Entfernung von Kalihydrat und unzersetztem Piperin nach einander mit kaltem Wasser und Weingeist gewaschen, dann mit heisser verdünnter Salzsäure wiederholt digerirt und der erhaltene Harzkuchen in Weingeist gelöst, so scheidet Wasser aus der Lösung gelbe Flocken, nach dem Trocknen im Vacuum im Mittel 73,86 Proc. C, 6,96 H, 4,08 N und 15,10 O haltend,

nach WERTHEIM = $C^{128}N^3H^{67}O^{20}$. — Erhitzt man Piperin mit Kalk-Natronhydrat bis über 200°, so wird mehr Piperidin neben Ammoniak erhalten, und der Rückstand mit Salzsäure übersättigt scheidet gelbe Flocken ab, 71,41 Proc. C, 5,65 H und 22,94 O haltend, nach WERTHEIM $C^{58}H^{27}O^{14}$. — Beim Erhitzen mit *Kalihydrat* schmilzt Piperin, entwickelt scharfen Pfeffergeruch und lässt milchiges Wasser übergehen. Bei stärkerem Erhitzen wird unter Aufblähen Wasserstoffgas, endlich Ammoniak entwickelt. GERHARDT. — 8. Entwickelt beim Erhitzen mit *zweifach-chromsaurem Kali* und verdünnter Schwefelsäure viel Kohlensäure und lässt schwach saures Wasser übergehen, das salpetersaures Silberoxyd reducirt. Der Rückstand riecht nach bitteren Mandeln, und lässt, wenn er zur Trockne abgedampft, mit Weingeist, hierauf mit Wasser ausgezogen wird, eine grünliche, amorphe Extractmasse. GERHARDT. — 9. *Uebermangansaures Kali* färbt die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Piperins nach einigen Stunden grün. DUFLOS.

Verbindungen. Löst sich nicht oder sehr wenig in kaltem, wenig in heissem *Wasser*, aus dem es beim Erkalten niederfällt. PELLETIER. OERSTED.

Piperin löst sich nicht merklich in wässrigen *Mineralsäuren* und verbindet sich nicht mit ihnen. PELLETIER. DULONG. REGNAULT.

Mit Salzsäure. — Rauchende Salzsäure färbt Piperin und sich selbst in Berührung damit satt gelb. PELLETIER. DULONG. Die Lösung von Piperin in weingeistiger Salzsäure lässt beim Verdunsten im Vacuum salzsäurefreien Rückstand. REGNAULT. Leitet man trocknes Salzsäuregas über lufttrocknes, zuletzt bis zum Schmelzen erhitztes Piperin, so färbt sich die Masse citrongelb, später hellbraun und nimmt ohne Wasser abzuscheiden 13,05 bis 13,74 Proc. HCl auf. ($C^{34}H^{19}NO^6$,HCl = 12,63 Proc. HCl). Die durchsichtige Masse erstarrt beim Erkalten krystallisch, zerlegt sich mit Wasser in Piperin und wässrige Salzsäure und löst sich in Weingeist. VARRENTRAPP u. WILL.

Bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in *Ueberchlorsäure* krystallisirt Piperin unverändert. BÖDECKER (*Ann. Pharm.* 71, 63).

Piperin löst sich nicht in wässrigem *Ammoniak* oder *Alkalien*. MERCK.

Es wird durch *Phosphormolybdänsäure* (VI, 526) braungelb und flockig gefällt. SONNENSCHEIN (*Ann. Pharm.* 104, 45). — Es gibt auch bei starker Verdünnung mit *Phosphorantimonsäure* (dem sauren Gemisch, welches durch Eintröpfeln von Fünffachchlorantimon in wässrige Phosphorsäure erhalten wird) deutliche gelbe Fällung. SCHULZE (*Ann. Pharm.* 109, 179).

Mit Chlorcadmium. — Strohgelbe Nadeln, $C^{68}N^2H^{36}O^{10}$,2HCl, 9CdCl + 6HO haltend. GALLETLY (*N. Edinb. Phil. Journ.* 4, 94; *Chem. Centr.* 1856, 606).

Piperin wird auch aus sehr verdünnten Lösungen durch *Iodquecksilberkalium* gelblichweiss, bleibend amorph gefällt. DELFFS (*N. Jahrb. Pharm.* 2, 31).

Chlorquecksilber-salzsaures Piperin. — Man mischt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von 1 Th. Piperin in starkem Weingeist mit 2 Th. weingeistigem Sublimat, sammelt nach 3 Tagen die Krystalle und wäscht sie mit Weingeist. — Gelbe, glänzende durchsichtige Krystalle, die an der Luft oder im Wasserbade dunkler werden. Eingliedrig. Die Krystalle bestehen aus drei Hexaïdflächen y, z, u (fig. u), die Kante zwischen y u. u, oben rechts, abgestumpft durch eine Dodecaïdfläche g, die Kante zwischen u u. z, vorn links, abgestumpft durch drei Dodedaïdflächen v, v^1, v^2, (v^1 u. v^2 würden in der Figur zwischen v u. z zu liegen kommen), die Kante zwischen z u. u abgestumpft durch eine Dodecaïdfläche w, die Kante zwischen z u. y, oben vorn, abgestumpft durch eine Dodecaïdfläche t, die zwischen y u. z, vorn unten, abgestumpft durch eine Dodecaïdfläche t′, die Ecke zwischen u, v, y, oben rechts, abgestumpft durch eine Octaïdfläche o. — z : u = 102° 51′, z : w = 144° 35′, w : u = 138° 16′ (berechnet), = 138° 18′ (beobachtet), y : w = 119° 9′, z : v = 133°31′, u links

: v = 123° 37′, y : v = 106° 51′, w : v über z = 98° 6′, z : v = 169° 58′ (berechn.) = 170° 8′ (beob.), u links : v¹ = 87° 10′ (berechn.) = 87° 0′ (beob.), y : v′ = 120° 4′, v : v′ = 143° 33′, z : v² = 178° 28, u links : v² = 101° 20′, y : u über g = 102° 24′, g : y = 147° 35′, g : u = 134° 49′, g : z = 120° 18′ (berechn.) 120° 20′ (beobacht.), y : c = 121° 46′, t′ : z = 111° 52′, t′ : u = 91° 22′, t′ : y = 126° 21′, t : y = 123° 51′. o : z hinten = 98° 17′ (berechn.) = 98° 15′ (beobacht.), o : u = 130° 19′, o : y 125° 59′, o : v hinten = 125° 75′; o : w = 141° 25′, o : t′ = 141° 3′. Die Flächen v¹ u. v² selten. Die Krystalle kurze Säulen nach z u. u. Die Krystalle eben und glattflächig, nur u bisweilen gekrümmt. Glasglanz, zuweilen etwas fett und demantartig. Durchsichtig bis halbdurchsichtig. Wenig trichromatisch. Pulver citronengelb. SCHABUS. (*Bestimmung* p. 198.)

Löst sich nicht in Wasser, schwer in conc. Salzsäure und kaltem Weingeist, leichter in heissem Weingeist. HINTERBERGER. (*Wien. Acad. Ber.* 6, 104; *Ann. Pharm.* 77, 204; *J. pr. Chem.* 53, 426).

			HINTERBERGER. Mittel.
68 C	408	46,49	46,75
2 N	28	3,19	
39 H	39	4,44	4,49
12 O	96	10,94	
2 Hg	200	22,79	22,35
3 Cl	106,5	12,15	
$2C^{34}NH^{19}O^6$,HCl,2HgCl	877,5	100,00	

Nach HINTERBERGER $C^{70}N^2H^{37}O^{10}$,HCl,2HgCl+2HO.

Lässt man die mit weingeistigem *Cyanquecksilber* versetzte weingeistige Lösung von salzsaurem Piperin an der Luft verdunsten, so wird rothgelbes Harz und freies Piperin erhalten. KOHL u. SWOBODA (*Wien. Acad. Ber.* 9, 252; *Ann. Pharm.* 83, 343).

Chlorplatin-salzsaures Piperin. — Von VARRENTRAPP u. WILL bereits beobachtet. — Man versetzt conc. weingeistiges Piperin mit conc. weingeistigem Zweifach-Chlorplatin und rauchender Salzsäure und überlässt der Verdunstung. Die Krystalle werden mit starkem Weingeist gewaschen. — Grosse morgenrothe Krystalle des 2- und 1gliedrigen Systems. Schmeckt stark brennend. Unveränderlich bei 100°, schmilzt etwas über 100° und zersetzt sich unter starkem Aufblähen. WERTHEIM. — Löst sich äusserst wenig in Wasser und zerfällt damit theilweis in Salzsäure und Piperin. VARRENTRAPP u. WILL. WERTHEIM. Löst sich in kaltem Weingeist, in kochendem sehr reichlich, so dass beim Erkalten viel feurig orangegelbes Pulver niederfällt. WERTHEIM.

			WERTHEIM. Mittel.
68 C	408	52,54	54,52
2 N	28	3,60	3,53
39 H	39	5,02	5,30
12 O	96	12,43	10,54
Pt	98,7	12,71	12,70
3 Cl	106,5	13,70	13,41
$2C^{34}NH^{19}O^6$,HCl,$PtCl^2$	776,2	100,00	100,00

WERTHEIM's Formel $C^{70}N^2H^{37}O^{10}$,HCl,$PtCl^2$ stimmt besser mit seinen Analysen überein, aber setzt für das freie Piperin die Formel $C^{70}N^2H^{37}O^{10}$ oder $C^{70}N^2H^{37}O^{10}$+2HO voraus, die keine Wahrscheinlichkeit hat.

Piperin löst sich leicht in *Essigsäure;* die Lösung wird durch Wasser gefällt und liefert beim Abdampfen federförmige Krystalle. PELLETIER. MERCK.

Es löst sich viel leichter in heissem *Weingeist* als in kaltem, durch Wasser fällbar. Pelletier. In 30 Th. kaltem, gleichen Theilen kochendem Weingeist. Wittstein. Die Lösung wird durch Wasser milchig und setzt das Piperin in kleinen Krystallen ab. Wackenroder.

Löst sich in 60 Th., Merck, 100 Th. kaltem *Aether*, in weniger warmem. Löst sich in *flüchtigen Oelen* und krystallisirt bei deren Verdunsten. Pelletier. Löst sich reichlich in warmem *Kreosot* und bleibt beim Erkalten gelöst. Reichenbach.

Sauerstoffkern $C^{24}H^{6}O^{8}$.

Glaucomelansäure.



$$C^{24}H^{6}O^{14} = C^{24}H^{6}O^{8},O^{6}.$$

Wöhler u. Merklein. *Ann. Pharm.* 55, 129.

Nur als Kalisalz bekannt.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Luft auf Ellagsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali. — 2. Beim Vermischen von ellagsaurem mit unterchlorigsaurem Kali.

Darstellung des glaucomelansauren Kali's. — Man löst Ellagsäure in erkälteter, mässig starker Kalilauge und lässt bei Luftzutritt stehen, wo sich die Lösung anfangs tief rothgelb färbt, dann wieder heller wird und von der Oberfläche anfangend glaucomelansaures Kali in feinen schwarzen Krystallen ausscheidet, denen sich bei zu langem Stehen an kohlensäurehaltiger Luft ellagsaures Kali beimengt. Man decanthirt, bevor sich letzteres Salz auszuscheiden beginnt, und wäscht das schwarze Krystallpulver anfangs mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser. Mit Natronlauge wird aus Ellagsäure glaucomelansaures Natron, doch weniger leicht rein erhalten.

Eigenschaften des Kalisalzes. — Blauschwarzes, glänzendes Krystallpulver, bei 200-facher Vergrösserung aus dünnen breiten Säulen gebildet erscheinend, die mit schwarzblauer Farbe durchsichtig sind. Das lufttrockne Salz verliert im Vacuum $^{3}/_{4}$ seines Krystallwassers, bei 100° den Rest, ohne weitere Veränderung, im Ganzen 16,84 Proc. im Mittel betragend. (Rechnung 4 At. HO = 17,53 Proc.)

	Bei 120°.		Merklein u. Wöhler.	
24 C	144	42,55	40,96	41,72
4 H	4	1,18	0,98	1,29
12 O	96	28,38	29,38	30,16
2 KO	94,4	27,89	28,68	26,83
$C^{24}K^{2}H^{4}O^{14}$	338,4	100,00	100,00	100,00

Die Rückbildung der Ellagsäure aus Glaucomelansäure macht die Formel der letzteren zweifelhaft erscheinen. Gerhardt (*Traité* 3, 873).

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* im Rohr Wasser, verkohlt, ohne brenzliche Producte zu liefern, und lässt Kohle und kohlensaures Kali. — 2. Löst sich in heissem *Wasser* reichlich, bei Luftzutritt mit grüner, dann tiefgelber Farbe, unter Bildung von ellagsaurem Kali, das sich beim Erkalten der Lösung ausscheidet. Erhitzt man das Kalisalz mit Wasser und trocknet ein, so wird schmutzig-olivengrüne Masse erhalten vom Gewicht des angewandten Salzes. Letztere liefert 73 Proc. bräunliche Ellagsäure und eine etwa 29 Proc. Kali entsprechende Menge Chlorkalium. — 3. Scheidet beim Erhitzen mit *Salzsäure*

Ellagsäure aus. — 4. Färbt sich mit *Salpetrigsäuredampf* schön purpurroth. — 5. Löst sich in heisser concentrirter *Kalilauge* mit tief smaragdgrüner Farbe, die an der Luft rasch in tiefgelb übergeht.

Löst sich wenig in kaltem *Wasser* mit schwärzlicher Purpurfarbe. — Löst sich nicht in *Weingeist.*

Stammkern $C^{24}H^{16}$; *Sauerstoffkern* $C^{24}H^{12}O^{4}$.

Filipelosinsäure.



$$C^{24}H^{12}O^{8} = C^{24}H^{12}O^{4},O^{4}?$$

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 139 und 141.

Filimelisinsäure.

Darstellung. 1. Man löst Filixsäure (aus *Aspidium filix mas*, vergl. unten) in warmer, sehr verdünnter Kalilauge, setzt 8 Tage der Luft aus und fällt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und durch Auflösen in Aetherweingeist und freiwilliges Verdunsten des Filtrats als lockeres Pulver erhalten. — 2. Erwärmt man Filixsäure mit verdünntem weingeisthaltigen Ammoniak bei Luftabschluss einige Zeit auf 80 bis 100°, fällt mit Schwefelsäure und reinigt den Niederschlag nach 1, so wird Luck's Filimelisinsäure erhalten.

Eigenschaften. Amorphes, lehmfarbenes Pulver, nach 2 aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Geschmacklos.

	Im Vacuum.		Luck. Mittel. a.		Im Vacuum.		Luck. Mittel. b.
24 C	144	65,45	64,92	24 C	144	62,88	62,81
12 H	12	5,45	6,16	13 H	13	5,67	5,71
8 O	64	29,10	28,92	9 O	72	31,45	31,48
$C^{24}H^{12}O^{8}$	220	100,00	100,00	$C^{24}H^{12}O^{8},HO$	229	100,00	

Luck betrachtet die nach 1 und 2 erhaltenen Säuren als verschieden, erstere als $C^{24}H^{13}O^{8}$, letztere als $C^{24}H^{13}O^{9}$, obgleich beide in ihren Eigenschaften und in der Zusammensetzung ihres Bleisalzes durchaus übereinkommen. Auch die von ihm für die Chlor- und Bichlorfilipelosinsäure, sowie für die Filimelisinschwefelsäure und ihre Salze gegebenen Formeln sind durchaus unwahrscheinlich. Kr.

Schmilzt beim *Erhitzen* auf Platinblech und verbrennt. — Wird durch trocknes *Chlor* in Chlorfilipelosinsäure, durch wässriges in Bichlorfilipelosinsäure verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*, in *Vitriolöl* mit brauner Farbe. Löst sich leicht in wässrigen *Alkalien* und fällt in dieser Lösung die meisten Metallsalze gelb bis braun.

Bleisalz. — Aus dem Natronsalz durch Bleizucker gefällt.

	Im Vacuum.		Luck. a.		b.
24 C	144	42,23	40,32	41,15	41,87
13 H	13	3,81	4,07	4,06	4,21
9 O	72	21,11	21,91	22,83	21,60
PbO	112	32,85	33,70	31,96	32,62
$C^{24}H^{11}PbO^{8},2HO$	341	100,00	100,00	100,00	100,00

a ist Luck's filipelosinsaures, b sein filimelisinsaures Bleioxyd.

Die Säure löst sich in *Schwefelkohlenstoff*, *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Filimelisinschwefelsäure.

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 149.

Darstellung. Man reibt Filixsäure mit 6 bis 8 Th. rauchendem Vitriolöl bis zur völligen Lösung zusammen, tropft nach 2 bis 4 Stunden die Lösung

in eine verdünnte und erkältete Glaubersalzlösung unter Vermeidung alles Erwärmens, sammelt den Niederschlag, wäscht ihn mit kalter Glaubersalzlösung zur Entfernung freier Säure, presst und trocknet. Die trockne Masse mit warmem absoluten Weingeist oder Aether behandelt, gibt an diesen die Säure ab, während schwefelsaures Natron zurückbleibt, worauf durch Verdunsten des Filtrats die Säure gewonnen wird.

Durchsichtige, amorphe braungelbe Masse, zum goldgelben Pulver zerreiblich. Geruchlos. Schmeckt bitter. Reagirt schwach sauer.

			LUCK. Mittel.
24 C	144	55,17	55,32
13 H	13	4,98	5,29
8 O	64	24,49	23,90
SO^3	40	15,36	15,49
$C^{24}H^{13}O^8,SO^3$	261	100,00	100,00

Nach Abzug von etwas Asche. — So nach LUCK, die Formel ist nicht mit den Grundsätzen des Handbuchs vereinbar.

Löst sich in *Wasser*. Löst sich in wässrigen *Alkalien* mit dunkelgelber Farbe. Die Lösung des Barytsalzes fällt die meisten *Metallsalze* braun, nicht das salpetersaure Silberoxyd.

Barytsalz. — Man versetzt wässrige Filimelisinschwefelsäure mit Barytwasser und entfernt den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, Verdunsten und Wiederauflösen, so lange sich noch kohlensaurer Baryt abscheidet. — Amorphe, schön mennigrothe Masse, von bittersüssem Geschmack, leicht löslich in Wasser.

Berechnung nach LUCK.			LUCK.
24 C	144	42,66	42,35
13 H	13	3,85	3,90
8 O	64	18,96	
SO^3	40	11,85	
BaO	76,5	22,68	23,07
$C^{24}H^{13}O^8,SO^3,BaO$	337,5	100,00	

Bleisalz. a. *Einfach-saures*. — Wird durch Fällen des wässrigen Barytsalzes mit Bleizucker als gelbrother Niederschlag erhalten.

			LUCK.
24 C	144	38,61	38,34
13 H	13	3,48	3,57
8 O	64	17,15	
SO^3	40	10,72	
PbO	112	30,04	29,32
$C^{24}H^{13}O^8,SO^3,PbO$	373	100,00	

b. *Mit überschüssigem Bleioxyd*. — Wird als ziegelrother Niederschlag beim Fällen des wässrigen, mit Ammoniak versetzten Barytsalzes mit Bleizucker erhalten. Ebenso gefärbten Niederschlag fällt Bleiessig aus dem wässrigen Barytsalze.

			LUCK.
24 C	144	20,31	20,10
13 H	13	1,83	1,87
8 O	64	9,02	
SO^3	40	5,64	
4 PbO	448	63,20	63,49
$C^{24}H^{13}O^8,SO^3,4PbO$	709	100,00	

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{24}H^{8}O^{8}$.

Luteolin.



$$C^{24}H^{8}O^{10} = C^{24}H^{8}O^{8},O^{2}.$$

Chevreul (1830). *J. chim. méd.* 6, 157; *Berz. Jahresber.* 11, 280.
Moldenhauer. *Ann. Pharm.* 100, 180; *Dingl. polyt. J.* 144, 71; *J. pr. Chem.* 70, 428.
Schützenberger u. Paraf. *Compt. rend.* 52, 92; *Krit. Zeitschr.* 4, 134.

Von Chevreul entdeckt. — Verschieden vom Luteolin Liesching's, einem zum Färben dienenden Präparate aus Wau. Vgl. *Chem. Centr.* 1856, 159.

Vorkommen. In der *Reseda luteola.*

Darstellung. 1. Man erschöpft Wau mit heissem Weingeist von 80 Proc., engt durch Abdestilliren des Weingeists und weiteres Verdunsten die Tincturen ein und sammelt das nach eintägigem Stehen abgeschiedene unreine Luteolin. Zur Reinigung löst man entweder in kochendem concentrirten Essig, verdunstet die Lösung und zieht aus dem Rückstande das Luteolin mit (wasserhaltigem) Aether. Oder man trocknet das abgeschiedene unreine Luteolin, wäscht es einige Male mit wenig Aether, der hauptsächlich Harz aufnimmt, und löst es dann in mehr Aether. Sämmtliches erhaltene Luteolin wird durch Auflösen in 150 Th. Weingeist, Eingiefsen der Lösung in die 20fache Menge Wasser, durch Aufkochen, Filtriren und Erkälten des Filtrats rein und krystallisirt erhalten. Moldenhauer. Auch kann man das weingeistige Wauextract in Weingeist lösen, den Weingeist abdestilliren und aus dem heiss filtrirten Rückstand durch Bleizucker das Luteolin fällen. Man zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, sammelt und trocknet das Schwefelblei und entzieht ihm durch wasserhaltigen Aether das anhängende Luteolin, das aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Zum Umkrystallisiren dienen auch verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure von 15 bis 20 Proc. oder Wasser mit 2 Proc. Weingeist. Moldenhauer. — 2. Man erschöpft Wau mit Weingeist, fällt die weingeistige Lösung mit Wasser und erhitzt den Niederschlag mit Wasser im verschlossenen Stahlcylinder auf 250°. Nach dem Erkalten findet man die Wände des Cylinders mit Krystallen bekleidet, die man von dem am Boden liegenden Harzkuchen trennt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus überhitztem Wasser reinigt. Schützenberger u. Paraf.

Durch Fällen von wässrigem Wauabsud mit Bleiessig (oder Schütteln mit Bleioxydhydrat), Zerlegen des gewaschenen Niederschlages mit Hydrothion und Verdunsten des Filtrats im Vacuum erhielt Preisser (*Rev. scient.* 16, 56; *J. pr. Chem.* 32, 154) sein Luteolin in weissen Flittern, schwach sauer und von süsslichbitterem Geschmack. Dieses sublimirt in goldgelben Nadeln, wird an der Luft oder beim Kochen mit Chromsäure zu goldgelben breiten Flittern, Preisser's Luteoleïn. Es löst sich in Wasser, wird durch wässriges Ammoniak oder Alkalien schön gelb gefärbt, später gefällt, ebenso durch Kalk-, Strontian- oder Barytwasser. Es fällt aus Bleizuckerlösung weissen, an der Luft goldgelb werdenden, aus Eisenvitriol blassgrüngelben, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Es löst sich in Weingeist und Aether. (Da aber Preisser's übrige Angaben über Farbstoffe vielfach widerlegt sind, so dürften auch diese kein Vertrauen verdienen. Kr. Vgl. hierüber Arppe, *Ann. Pharm.* 55, 101; Schlieper, *Ann. Pharm.* 58, 369; Schiel, *Ann. Pharm.* 60, 76; Bolley, *Ann. Pharm.* 62,150; Weyermann u. Häffely, *Ann. Pharm.* 74, 226;

Elsner, *J. pr. Chem.* 35, 377; Bolley u. Wydler, *J. pr. Chem.* 43, 507; Wagner, *J. pr. Chem.* 51, 82.)

Eigenschaften. Reingelbe, seidenglänzende, kleine vierseitige Nadeln. Scheidet sich aus Aether zuweilen in amorphem Zustande. Moldenhauer. Flüchtig und in gelben Nadeln sublimirbar. Chevreul. Moldenhauer. Geruchlos, schmeckt schwach bitter und herbe. Schmilzt über 320° unter theilweiser Zersetzung. Schwach sauer. Moldenhauer. Lufttrocknes Luteolin hält 10,23 Proc. Wasser (3 At. = 10,42 Proc. HO), über Vitriolöl getrocknetes 7,02 Proc. (2 At. = 7,2 Proc.), die beim Erhitzen auf 150° fortgehen. Schützenberger u. Paraf.

Berechnungen nach

1. Schützenberger u. Paraf.			2. Moldenhauer.			3. Hlasiwetz.		
24 C	144	62,07	40 C	240	62,82	58 C	348	62,14
8 H	8	3,45	14 H	14	3,66	20 H	20	3,57
10 O	80	34,48	16 O	128	33,52	24 O	192	34,29
$C^{24}H^{8}O^{10}$	232	100,00	$C^{40}H^{14}O^{16}$	382	100,00	$C^{58}H^{20}O^{24}$	560	100,00

	Moldenhauer. Bei 100°.			Schützenberger u. Paraf. Bei 150°.		
C	62,50	bis	63,00	61,67	bis	62,54
H	3,70	„	4,08	3,49	„	3,77
O	33,80	„	32,92	34,84	„	33,69
	100,00		100,00	100,00		100,00

Moldenhauer untersuchte aus verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure oder Weingeist umkrystallisirtes Luteolin mit nahezu gleichen Resultaten. Er hält, in Folge der Metallbestimmungen in den Luteolinsalzen, die Formel noch nicht für festgestellt. — Nach Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 112, 107) könnte Luteolin einerlei mit Alphaquercetin (Berechnung 3) sein, was Bolley (*Ann. Pharm.* 115, 60) bezweifelt.

Zersetzungen. 1. Wird durch wasserfreie *Phosphorsäure* bei 200° in eine rothe Substanz verwandelt, die sich mit violetter Farbe in Ammoniak löst. Schützenberger u. Paraf. — 2. Erhitzt man Luteolin mit *Aetzammoniak* 3 bis 4 Tage auf 100° im verschlossenen Rohr, so bildet sich dunkelgelbe Lösung, die beim Verdunsten dunkelgefärbte Substanz lässt, aus der nicht durch Kalk, aber durch Kalihydrat Ammoniak entwickelt wird, wohl Luteolamid. Schützenberger u. Paraf. — 3. Färbt sich mit warmer concentrirter *Salpetersäure* rothbraun und löst sich theilweis, durch Wasser in rothbraunen Flocken fällbar. Bei längerem Kochen entsteht farblose, Oxalsäure haltende Lösung. — 4. Bildet beim Destilliren mit *Chromsäure* Ameisensäure. Moldenhauer. — 5. Reducirt aus *salpetersaurem Silberoxyd* Metall, ohne dass vorher rothe Färbung eintritt. Bolley.

Löst sich in 14000 Th. kaltem und 5000 Th. kochendem *Wasser* und wird durch Säuren amorph gefällt. Moldenhauer. Löst sich nach Chevreul sehr leicht in Wasser. — Löst sich in *Vitriolöl* mit tief-rothgelber Farbe, durch Wasser unverändert fällbar. — Löst sich wenig in verdünnten *Säuren*. Moldenhauer. Verbindet sich nach Chevreul mit den Säuren.

Luteolin verbindet sich mit den *Basen*. CHEVREUL. — Es löst sich in wässrigem *Ammoniak* mit tiefgelber Farbe und bleibt beim Verdunsten ammoniakfrei zurück. MOLDENHAUER.

Luteolin-Kali. — Wird wie Alizarin-Natron (VII, 133) aus Luteolin und kohlensaurem Kali erhalten und hält 29,63 Proc. Kali. MOLDENHAUER. ($C^{24}H^8O^{10},2KO$ = 28,92 Proc. KO. KR.) Mit wässrigen Alkalien bildet Luteolin goldgelbe, an der Luft langsam veränderliche Lösungen. CHEVREUL.

Luteolin-Baryt. — Man versetzt die heisse wässrige Lösung mit Aetzbaryt, dann mit 1/3 Maass Weingeist. MOLDENHAUER.

Luteolin-Bleioxyd. — Heisses wässriges Luteolin fällt aus weingeistigem Bleizucker schön gelben Niederschlag, der 46,12 Proc. Bleioxyd enthält. MOLDENHAUER. — Weingeistiger Bleizucker fällt weingeistiges Luteolin. SCHÜTZENBERGER u. PARAF.

			SCHÜTZENBERGER u. PARAF.
24 C	144	31,44	30,97
8 H	8	1,75	1,98
10 O	80	17,90	17,72
2 PbO	224	48,91	49,33
$C^{24}H^8O^{10},2PbO$	456	100,00	100,00

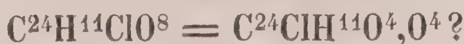
Wässriges Luteolin verändert *Eisenoxydulsalze* nicht, aber färbt *Anderthalb-Chloreisen* bei grosser Verdünnung anfangs grün, später (bei grösserer Concentration sogleich) rothbraun. MOLDENHAUER. BOLLEY.

Luteolin-Kupferoxyd wird durch Fällen der heissen wässrigen Lösung mit Kupfervitriol von dunkelbrauner Farbe erhalten und hält 20,16 Proc. Kupferoxyd. MOLDENHAUER.

Luteolin löst sich in 37 Th. *Weingeist* und in 625 Th. *Aether*. Es löst sich besonders in concentrirter, warmer *Essigsäure* und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig aus. Es fällt *Leimlösung* nicht. MOLDENHAUER. Seine warme wässrige Lösung färbt mit Alaun gebeizte Seide und Wolle nach längerer Zeit schön jonquillenfarben, mit Eisen gebeizte olivengrau. CHEVREUL.

Sauerstoffchlorkern $C^{24}ClH^{11}O^4$.

Chlorfilipelosinsäure.



$$C^{24}H^{11}ClO^8 = C^{24}ClH^{11}O^4,O^4 ?$$

LUCK. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 144.

Filipelosinsäure im Kugelrohr mit trocknem Chlorgas zusammengebracht, schmilzt unter Freiwerden von Wärme und Salzsäuregas zur durchsichtigen hellbraunen Masse, die sich nach dem Abwaschen mit Wasser in Aetherweingeist mit dunkelbraungelber Farbe löst und bei freiwilligem Verdunsten zurückbleibt.

Amorphe, durchsichtige, hellbraune Masse, zum braunen Pulver zerreiblich, von schwachem Geruch nach Obst und schwach bitterem Geschmack. Reagirt stark sauer.

			LUCK.
24 C	144	54,68	54,59
12 H	12	4,55	4,78
Cl	35,5	13,48	13,50
9 O	72	27,29	27,13
$C^{24}H^{11}ClO^8,HO$	263,5	100,00	100,00

Nach LUCK $C^{24}H^{12}ClO^9$, vergl. VII, 497.

Färbt sich beim Erhitzen mit *Kalilauge* dunkelbraun, wohl unter Bildung von Chlorkalium.

Löst sich nicht in *Wasser*, in *alkalischen Flüssigkeiten* mit braungelber Farbe. Die weingeistige Lösung des *Natronsalzes* fällt die meisten *Metallsalze* braungelb, sie färbt *salpetersaures Silberoxyd* dunkel ohne Fällung.

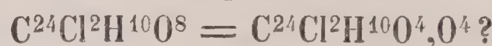
Bleisalz. — Durch Fällen des verdünnten wässrigen Natronsalzes mit Bleizucker.

	Im Vacuum.		Luck.
24 C	144	38,40	38,30
12 H	12	3,20	3,22
Cl	35,5	9,45	
9 O	72	19,20	
PbO	112	29,75	29,31
$C^{24}H^{10}ClO^{7},PbO + 2HO$	375,5	100,00	

Die Säure löst sich in *Weingeist*, leichter noch in *Aether* und weniger leicht in *Schwefelkohlenstoff, fettem Oel* und *Terpenthinöl.*

Sauerstoffchlorkern $C^{24}Cl^{2}H^{10}O^{4}$.

Bichlorfilipelosinsäure.



$C^{24}Cl^{2}H^{10}O^{8} = C^{24}Cl^{2}H^{10}O^{4},O^{4}$?

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 146.

Man leitet Chlorgas in Wasser, in welchem Filipelosinsäure vertheilt ist, so lange der Geruch des Chlors bei längerem Stehen noch verschwindet, wäscht mit Wasser aus und reinigt durch Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten.

Amorphe Masse, zum hellbraunen Pulver zerreiblich, bei gelinder Wärme schmelzbar. Geschmacklos. Reagirt sauer.

	Im Vacuum.		Luck.
24 C	144	46,93	46,68
12 H	12	3,91	4,09
2 Cl	71	23,08	23,44
10 O	80	26,08	25,79
$C^{24}Cl^{2}H^{10}O^{8},2HO$	307	100,00	100,00

Nach Luck $C^{24}Cl^{2}H^{12}O^{10}$, vergl VII, 497.

Löst sich nicht in *Wasser*, aber in wässrigen *Alkalien* und bildet mit ihnen Salze, welche die Lösungen der Metallsalze wie chlorfilipelosinsaures Natron fällen.

Bleisalz. — Wie das chlorfilipelosinsaure Bleioxyd erhalten.

	Im Vacuum.		Luck.
24 C	144	27,64	27,42
11 H	11	2,11	2,15
2 Cl	71	13,63	
9 O	72	13,79	
2 PbO	224	42,83	42,95
$C^{24}Cl^{2}H^{9}PbO^{8},PbO,2HO$	522	100,00	

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*, wenig in *Schwefelkohlenstoff, fettem Oel* und *Terpenthinöl.*

Stammkern $C^{24}H^{18}$.

Chinovigsäure.



? $C^{24}H^{18}O^{4} = C^{24}H^{18},O^{4}$.

Kawalier. *Wien. Acad. Ber.* 11, 344 — 13, 525.

Vorkommen. In den Nadeln von *Pinus sylvestris* In den grünen Theilen von *Thuja occidentalis.* Vergl. VIII, 79.

Darstellung. 1. *Aus den Fichtennadeln.* Man kocht zerschnittene Fichtennadeln mit Weingeist von 40° aus, unterwirft das weingeistige Decoct im Wasserbade der Destillation, wo mit dem Weingeist das meiste flüchtige Oel übergeht, und vermischt den Rückstand mit Wasser. Hierdurch trennt sich derselbe in dunkelgrüne Harzmasse, welche Ceropinsäure, Chinovigsäure, Harze und wenig flüchtiges Oel enthält und in eine trübe wässrige Flüssigkeit, in der Pinipicrin, Zucker, Spuren Citronensäure, Oxypinotannsäure und Pinitannsäure gelöst bleiben. Die mit Weingeist erschöpften Nadeln enthalten noch etwas Pinipicrin und Gallerte, welche letztere nach VI. 597 gewonnen werden kann. Man löst die Harzmasse in Weingeist von 40°, fällt durch weingeistigen Bleizucker unreines ceropinsaures Bleioxyd (wie bei Ceropinsäure angegeben, weiter zu behandeln), leitet in das Filtrat Hydrothion und filtrirt das niederfallende Gemenge von Blattgrün und Schwefelblei ab. Das nun gelbe Filtrat scheidet nach dem Abdestilliren des Weingeists halbflüssiges Harz ab, in sehr verdünnter Kalilauge zur hellbraunen Flüssigkeit löslich, aus der man durch Chlorcalcium die *Harze* in Verbindung mit Kalk ausfällt. Man filtrirt diese ab, wäscht sie mit Wasser aus und fällt Filtrat und Waschwasser mit wenig überschüssiger Salzsäure, wo schwachgelbe Flocken von Chinovigsäure niederfallen, durch Sammeln, Wiederauflösen in verdünnter Kalilauge, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und Fällen des Filtrats mit Salzsäure zu reinigen. Kawalier.

2. *Aus Thuja occidentalis.* Das mit Weingeist von 40° bereitete Decoct der grünen Theile von *Thuja occidentalis* setzt beim Erkalten gelbe Wachsflocken ab. Wird es nach deren Entfernung der Destillation unterworfen, so gehen Weingeist und flüchtiges Oel über, während Harz und trübe wässrige Flüssigkeit zurückbleiben. Letztere enthält Gerbsäuren, Zucker und Pinipicrin und dient zur Darstellung des Pinipicrins. Vergl. unten. Man löst das Harz in kochendem Weingeist von 40°, fällt durch weingeistigen Bleizucker das noch gelöste Wachs, behandelt das Filtrat mit Hydrothion, wo Schwefelblei und Blattgrün niederfallen, entfernt diese und verjagt aus dem Filtrat den Weingeist. Der Rückstand scheidet halbflüssiges Harz aus, welches man in verdünnter Kalilauge löst, mit Chlorcalcium zur Entfernung des Alphathujaharzes versetzt, vom Niederschlage abfiltrirt und mit Salzsäure ausfällt. Es fallen gelblich-weifse Flocken nieder, ein Gemenge von Chinovigsäure mit Betathujaharz, die man nach dem Waschen in Kalkwasser löst. Wird in diese Lösung Kohlensäure eingeleitet, so fällt ein Gemenge von Chinovigsäure und kohlensaurem Kalk nieder, aus dem erstere durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten des Aethers im Wasserbade erhalten werden kann. — Das Betathujaharz bleibt nach dem Einleiten von Kohlensäure in Lösung und wird aus dem Filtrat durch Fällen mit Salzsäure erhalten.

Eigenschaften. Weisse oder schwach gelbliche spröde Masse, zum stark electrischen Pulver zerreiblich.

	Im Vacuum.		Kawalier. a.	Kawalier. b.
24 C	144	70,93	70,55	70,82
19 H	19	9,36	9,48	9,40
5 O	40	19,71	19,97	18,78
$C^{24}H^{19}O^{5}$	203	100,00	100,00	100,00

a. aus Fichtennadeln, b. aus Thuja. — So nach Kawalier. Die Formel stimmt mit den Grundsätzen des Handbuchs nur unter der Voraussetzung, dass die im Vacuum getrocknete Säure noch 1 At. HO enthalte. Kr.

Chinovigsaures Silberoxyd. — Wird durch Lösen der Säure in Kalkwasser und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. — Weiss, nach dem Trocknen im Vacuum grau. Verpufft beim Erhitzen weniger heftig als oxalsaures Silberoxyd. Hält 74, 11 Proc. Silberoxyd, ist daher $C^{24}H^{19}O^{5}$, 5 AgO. Kawalier (Rechnung 74, 2 Proc. AgO).

Anhang zur Chinovigsäure.

1. *Pinicorretin.* $C^{24}H^{19}O^5$. Kawalier. (*Wien. Acad. Ber.* 11, 359). — Findet sich in der Rinde von *Pinus sylvestris.* — Man kocht die von Borke gereinigte, zerschnittene Rinde der oberen Theile der Stämme von *Pinus sylvestris* mit Weingeist von 40° aus, filtrirt die aus dem Decocte beim Erkalten sich ausscheidende Ceropinsäure ab, verdunstet den meisten Weingeist, vermischt den Rückstand mit Wasser und fällt die trübe Flüssigkeit mit Bleizucker, wodurch Pinicortannsäure und Pinicorretin gefällt werden, während Cortepinitannsäure und Zucker in Lösung bleiben. — Der gewaschene Bleiniederschlag mit sehr verdünnter Essigsäure übergossen, theilt sich in sich auflösende *Pinicortannsäure*, (welche aus der Lösung durch Ausfällen mit Bleiessig, Zersetzen des Niederschlages mit Hydrothion und Verdunsten des Filtrats bei Luftabschluss erhalten wird) und in dunklen, klebrigen Rückstand, den man in starkem Weingeist gelöst mit Hydrothion behandelt und vom Schwefelblei abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen *Pinicorretin*, durch Auflösen in Weingeist, Beseitigen des Ungelösten und Verdunsten der Lösung zu reinigen.

Die Cortepinitannsäure und Zucker haltende Lösung wird durch Ausfällen mit Bleiessig von ersterem befreit, welches als *cortepinitannsaures Bleioxyd* niederfällt, nach dem Abfiltriren dieses mit Hydrothion von Blei befreit und im Wasserbade verdunstet, wo Zucker bleibt, durch Behandeln mit wasserfreiem Aether-Weingeist von etwas Pinipicrin zu befreien.

Eigenschaften. Schwarzbraune, klebrige Masse, in Ammoniak fast vollständig löslich. Die ammoniakalische Lösung mit salzsaurem Baryt versetzt, gibt rothbraune Flocken von *Pinicorretin-Baryt*, im Vacuum zu trocknen.

			Kawalier.
72 C	432	47,20	47,45
57 H	57	6,23	6,45
15 O	120	13,12	13,18
4 BaO	306	33,45	32,92
$C^{72}H^{57}O^{15},4BaO$	915	100,00	100,00

$C^{72}H^{57}O^{15} = 3C^{24}H^{19}O^5$, also der Chinovigsäure isomer. Kawalier.

2. Kawalier's *Harz aus Pinus sylvestris.* — Kawalier. (*Wien. Acad. Ber.* 11, 347). — In den Nadeln von *Pinus sylvestris.* Vergl. VII, 503. Der bei Darstellung der Chinovigsäure durch Chlorcalcium gefällte Harzkalk löst sich in Aether fast ganz. Man scheidet die ätherische Lösung vom Rückstande durch Filtriren, verdunstet, behandelt den Rückstand mit Weingeist von 40°, wo sich alles bis auf Kalk und wenig Harz löst, verdunstet wieder und zieht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aus, wo Chlorcalcium in Lösung geht, während bräunlichgelbes *Harz a* zurückbleibt, nach dem Waschen und Trocknen bei 100° von Ricinusöldicke, erkaltet braun und salbenartig. Wird Harz a mit soviel Kalkhydrat, dass es pulvrig erscheint, destillirt und das Destillat in zwei Portionen aufgefangen, so werden zwei Oele erhalten, nach dem Rectificiren mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren für sich *Oel b* und *c.* Diese über Phosphorsäureanhydrid zwei Mal destillirt geben den *Kohlenwasserstoff d.*

Harz a.		Kaw.	Oel b.		Kaw.	Oel c.		Kaw.
50 C	77,30	77,44	30 C	84,9	84,92	50 C	86,2	85,92
40 H	10,30	10,63	24 H	11,3	11,62	40 H	11,5	11,43
6 O	12,40	11,93	1 O	3,8	3,46	1 O	2,3	2,65
$C^{50}H^{40}O^6$	100,00	100,00	$C^{30}H^{24}O$	100,0	100,00	$C^{50}H^{40}O$	100,0	100,00

Kohlenwasserstoff d.		Kaw.
20 C	88,24	88,14
16 H	11,76	11,85
$C^{20}H^{16}$	100,00	99,99

Harz a ist wohl ein Gemenge von $C^{40}H^{32}O^{5}$ und ¼ $C^{40}H^{32}O^{4}$, Oel b und c ein Gemenge von sauerstoffhaltigem und sauerstofffreiem Oel, welches erstere beim Destilliren über Phosphorsäure zerstört wird. KAWALIER.

Wird *Harz a* im geschmolzenen Zustande auf Natronkalk von 220° getropft, so geht farbloses, dickes Oel über, nach dem Entwässern über Chlorcalcium *Oel e*. Der Rückstand im Wasser vertheilt, löst sich zum Theil, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Kalilauge gelöst, mit Thierkohle behandelt und wieder mit Salzsäure gefällt gibt *Harz f*, als aschgraues, bei 100° erweichendes Pulver, löslich in Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten. Der ungelöste Theil mit verdünnter Salzsaure zersetzt scheidet Harz aus, fast unlöslich in Kalilauge, schwer in Weingeist, leicht in Aether löslich, nach dem Auflösen in Aether, Behandeln der ätherischen Lösung mit Thierkohle, Filtriren und Verdunsten *Harz g*, hellgelb, spröde und bei 100° erweichend.

	Oel e.	KAW.		Harz f.	KAW.		Harz g.	KAW.
100 C	81,1	81,25	50 C	72,82	72,62	10 C	78,95	79,09
84 H	11,4	11,75	40 H	9,71	9,82	8 H	10,52	10,90
7 O	7,5	7,00	9 O	17,47	17,56	O	10,53	10,01

Also zerfällt das ursprüngliche Harz in sauerstoffreichere und ärmere Producte. Oel e ist wohl ein Gemenge von $C^{20}H^{16}$ und $C^{20}H^{16} + 2HO$. KAWALIER.

3. *Betathujaharz*. — $C^{40}H^{23}O^{11}$. — KAWALIER. (*Wien. Acad. Ber.* 13, 524.) — Die beiden von KAWALIER in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* gefundenen Harze sind hier als Alpha- und Betathujaharz unterschieden. — Wird bei Darstellung der Chinovigsäure nach VII, 503 erhalten und durch Lösen in Aether gereinigt. — Durchsichtiges Harz, zum citrongelben Pulver zerreiblich.

			KAWALIER.
40 C	240	68,37	68,39
23 H	23	6,55	6,78
11 O	88	25,08	24,83
$C^{40}H^{23}O^{11}$	351	100,00	100,00

Der bei Darstellung der Chinovigsäure nach VII, 503 durch Chlorcalcium erhaltene Niederschlag, welcher das Alphathujaharz enthält, löst sich gröfstentheils in Aether und bleibt beim Verdunsten desselben zurück, ist aber noch ein Gemenge von Kalk und mehreren Harzen, die auch durch Weingeist nur zum Theil getrennt werden können. KAWALIER.

Sauerstoffkern $C^{24}H^{16}O^{2}$.

Thymoïlol.



$$C^{24}H^{18}O^{4} = C^{24}H^{16}O^{2},H^{2}O^{2}.$$

LALLEMAND. *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 164.

Entsteht als Endproduct beim Einwirken reducirender Körper auf Thymoïl. Vergl. VII, 506.

Farblose, vierseitige, geschmacklose Säulen, die bei 145° schmelzen und bei 290° unzersetzt destilliren.

	Im Vacuum.		LALLEMAND.
24 C	144	74,23	73,91
18 H	18	9,28	9,18
4 O	32	16,49	16,91
$C^{24}H^{18}O^{4}$	194	100,00	100,00

Dem Hydrochinon (V, 640) homolog. Verhält sich zum Thymoïl, wie Hydrochinon zum Chinon.

Wird durch *Oxydationsmittel* zuerst in Thymeïd, dann in Thymoïl zurückverwandelt, so durch Salpetersäure, wässriges Chlor, salpetersaures Silberoxyd und zweifach-chromsaures Kali.

Löst sich wenig in *Wasser*, sehr leicht in *Weingeist* und in *Aether*.

Thymoïl.



$$C^{24}H^{16}O^4 = C^{24}H^{16}O^2,O^2.$$

A. LALLEMAND. *Compt. rend.* 38, 1022; *J. pr. Chem.* 62, 295; *Pharm. Centr.* 1854, 513. Bericht von DUMAS u. BUSSY. *Compt. rend.* 39, 723. — *Compt. rend.* 43, 375. — Vollständig und mit Berichtigungen. *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 163; Ausz. *Ann. Pharm.* 102, 119.

Bildung. Beim Einwirken von Mangansuperoxyd oder von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Thymolschwefelsäure (VII, 376).

Darstellung. Man löst Thymol in überschüssigem Vitriolöl, verdünnt die entstandene Thymolschwefelsäure mit 5 bis 6 Maafs Wasser und destillirt diese Flüssigkeit mit Braunstein. Es geht mit dem Wasser Ameisensäure und ein orangefarbenes Oel über, das bald erstarrt, während im Rückstand eine feste braune Säure bleibt, die sich in Weingeist löst. Das erstarrte Destillat reinigt man durch Waschen mit Wasser und läfst es aus Aetherweingeist krystallisiren.

Eigenschaften. Vierseitige, schön gelb-orangefarbene, stark glänzende Tafeln, die bei 48° zur dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen, bei 100° reichliche Dämpfe ausgeben und gegen 230° unter theilweiser Zersetzung kochen. Schwerer als Wasser. Riecht gewürzhaft nach Iod und Kamillen.

			LALLEMAND. Mittel.
24 C	144	75,00	75,06
16 H	16	8,33	8,07
4 O	32	16,66	16,87
$C^{24}H^{16}O^4$	192	100,00	100,00

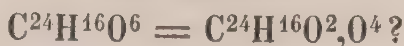
Homolog mit Chinon (V, 639).

Zersetzungen. 1. Wird am *Lichte* rasch schwarz und in ein Gemenge von Oxythymoïl, Thymoïlol und Thymeïd verwandelt. — 2. Wird beim *Destilliren* theilweis zersetzt und lässt braunrothen Rückstand, der zur bronzefarbenen, metallglänzenden Masse erstarrt. Das Destillat enthält etwas Oxythymoïl. — 3. Das mit wässrigem Kali versetzte Thymoïl verschluckt den *Sauerstoff* der Luft heftig und wird zu thymoïlsaurem Kali. Dabei nimmt 1 At. Thymoïl 6 At. Sauerstoff auf. $2C^{24}H^{16}O^4 + 12O = C^{48}H^{28}O^{16},3HO + HO$. — 4. Wird durch *Wasserstoff* im Entstehungsmomente, *schweflige Säure*, *Eisenvitriol* oder *Einfach-Chlorzinn* zuerst in Thymeïd, dann in Thymoïlol verwandelt. Auch die wässrige *Ameisensäure*, welche bei Darstellung des Thymoïls auftritt, kann so wirken. — 5 Es wird durch *Chlor* in der Wärme langsam verändert, unter Bildung chlorhaltiger Producte. — 6. Verschluckt darüber geleitetes *Ammoniakgas* und wird zu Thymoïlamid.

Thymoïl löst sich im warmen *Vitriolöl* und in warmer concen-

trirter *Salpetersäure*, durch Wasser unverändert fällbar. — Löst sich wenig in *Weingeist*, sehr leicht in *Aether*.

Oxythymoïl.



$C^{24}H^{16}O^{6} = C^{24}H^{16}O^{2},O^{4}$?

LALLEMAND. *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 167. Vergl. VII, 506.

1. Man setzt Thymoïl im zugeschmolzenen Rohr einige Tage den Sonnenstrahlen aus und wäscht die schwarze Masse mit Weingeist, der Thymoïlol und Thymeïd auflöst und wenig Oxythymoïl ungelöst lässt. — 2. Bei der trocknen Destillation des Thymoïls wird etwas Oxythymoïl gebildet, das man durch Auflösen der übrigen Producte in Weingeist gewinnen kann.

Eigenschaften. Schön citrongelbes Krystallpulver, das bei 190° schmilzt.

			LALLEMAND.
24 C	144	69,23	69,25
16 H	16	7,69	7,61
6 O	48	23,08	23,14
$C^{24}H^{16}O^{6}$	208	100,00	100,00

Löst sich nicht in *Wasser* und wässrigen *Alkalien* und wird durch die meisten Agentien nicht verändert.

Löst sich nicht in *Weingeist* und sehr wenig in *Aether*.

Anhang zu Oxythymoïl.

Thymoïlsäure.

LALLEMAND. *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 166.

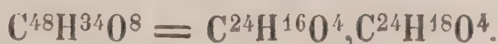
Acide thymoïlique.
Vergl. VII, 506.

Werden Thymoïlkrystalle mit Kalilauge bei Luftzutritt geschüttelt, so lösen sie sich mit rothbrauner Farbe zu thymoïlsaurem Kali, das man durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure, Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Weingeist rein erhält. — Aus der Auflösung des thymoïlsauren Kalis fällt Salzsäure Thymoïlsäure in schmutzig gelben Flocken, sehr wenig löslich in Wasser.

Die thymoïlsauren *Salze* sind löslich in Wasser, mit Ausnahme des *Blei-* und *Silbersalzes*. Ersteres hält 43,02 Proc. Bleioxyd, ist also $C^{48}H^{28}O^{16},3PbO$ (Rechnung 43, 07 PbO). LALLEMAND.

Gepaarte Verbindung.

Thymeïd.



$C^{48}H^{34}O^{8} = C^{24}H^{16}O^{4},C^{24}H^{18}O^{4}$.

LALLEMAND. *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 165.

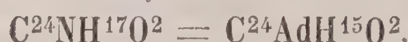
Bildung und Darstellung. 1. Durch Zusammenbringen von Thymoïl mit Thymoïlol. Mischt man gleiche Mengen beider Körper in kochendem Weingeist oder Aether gelöst, so färbt sich das Gemisch sogleich blutroth und liefert beim Erkalten oder Verdunsten Thymeïdkrystalle. — 2. Reducirende Körper verwandeln Thymoïl zuerst in Thymeïd. So wirkt wässrige schweflige Säure, in die man Thy-

moïlkrystalle wirft, langsamer Wasserstoff im Entstehungsmomente, Eisenvitriol und Einfach-Chlorzinn. — 3. Thymoïlol wird durch Oxydationsmittel zuerst in Thymeïd verwandelt. Vergl. VII, 506.

Eigenschaften. Schön violette Krystalle, die im auffallenden Lichte metallisch bronzefarben glänzen wie Käferflügeldecken.

Sauerstoffamidkern $C^{24}AdH^{15}O^2$.

Thymoïlamid.



$C^{24}NH^{17}O^2 = C^{24}AdH^{15}O^2$.

LALLEMAND. *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 166.

Schmelzendes Thymoïl verschluckt langsam Ammoniakgas und wird zur dunkelrothen, amorphen Masse, die bei Mittelwärme hart und brüchig ist, bei 100° erweicht und sich zu Fäden ausziehen lässt. Diese löst sich in *Weingeist.*

Stammkern $C^{24}H^{20}$; *Sauerstoffkern* $C^{24}H^{14}O^6$?

Globularetin.



$C^{24}H^{14}O^6$.

G. F. WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 13, 281.

Entsteht neben Paraglobularetin und Zucker beim Kochen von Globularin mit Säuren.

Man wäscht das durch Kochen von Globularin mit verdünnter Schwefelsäure entstandene Harz mit Wasser, löst es in Weingeist, verdunstet die weingeistige Lösung und entzieht dem Rückstande durch Aether das Globularetin, wo Paraglobularetin ungelöst bleibt.

Weifses Pulver, in der Wärme wie Harz schmelzend.

			WALZ. Mittel.
24 C	144	69,90	70,04
14 H	14	6,79	6,88
6 O	48	23,31	22,08
$C^{24}H^{14}O^6$	206	100,00	100,00

Paraglobularetin.



$C^{24}H^{16}O^8$.

G. F. WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 13, 281.

Entsteht neben Globularetin beim Kochen von Globularin mit Säuren und wird durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser als gefärbtes Pulver erhalten, unlöslich in Aether.

	Getrocknet.		WALZ.	
24 C	144	64,28	62,95	64,07
16 H	16	7,14	7,17	7,18
8 O	64	28,58	29,88	28,75
$C^{24}H^{16}O^8$	224	100,00	100,00	100,00

WALZ berechnet das Mittel seiner Analysen unrichtig zu 64,3 Proc. C. KR.

Stammkern $C^{24}H^{22}$.

Naphtol.

$C^{24}H^{22}$.

Findet sich nach PELLETIER u. WALTER in der Naphta von Amiano (VI, 348) und wird durch gebrochene Destillation des vorher mit kaltem Vitriolöl wiederholt behandelten Steinöls und Auffangen des bei 190° übergehenden Antheils erhalten. Dampfdichte = 5,3. — Bei 115° geht hauptsächlich Naphten $C^{16}H^{16}$ über, von 4,0 Dampfdichte, 84,6 Proc. C und 14,7 Proc. H haltend. (*J. Pharm.* 26, 565).

			PELLETIER u. WALTER.	Maass.		Dampfdichte.
24 C	144	86,74	85,54	C-Dampf	24	9,9840
22 H	22	13,26	13,23	H-Gas	22	1,5246
$C^{24}H^{22}$	166	100,00	98,77	Naphtoldampf	2	11,5086
					1	5,7543

Hielt wohl noch Naphten beigemengt. PELLETIER u. WALTER.

Sauerstoffkern $C^{24}H^{20}O^2$.

Wurmsamenöl.

$C^{24}H^{20}O^2$.

Gehört zu den Verbindungen, die 24 At. C halten, und hätte daher hier und nicht VII, 295 abgehandelt werden müssen. Dampfdichte = 6,4. ($C^{24}H^{20}O^2$ = 6,24.) Spec. Gew. bei 13° = 0,9201. KRAUT.

Onocerin.

$C^{24}H^{20}O^2$.

HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 15, 162.

Vorkommen. In der Wurzel von *Ononis spinosa.*

Darstellung. Man kocht die Wurzel mit Weingeist aus, destillirt aus der stark braun gefärbten Tinctur den Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zum Syrup, sammelt die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle und reinigt sie durch Pressen, Waschen mit kaltem Weingeist, und Umkrystallisiren aus kochendem mit Hülfe von Thierkohle.

Eigenschaften. Kleine, zarte, sehr leichte, schön atlasglänzende Krystallhärchen. Geruch- und geschmacklos. Wird beim Reiben stark electrisch. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt krystallisch. Neutral.

			HLASIWETZ. Mittel.
	Bei 100°.		
24 C	144	80,00	79,84
20 H	20	11,11	11,31
2 O	16	8,98	8,86
$C^{24}H^{20}O^2$	180	100,00	100,00

Nach HLASIWETZ $C^{12}H^{10}O$, hier nach den Grundsätzen des Handbuchs verdoppelt.

Zersetzungen. Verbreitet beim Erhitzen entfernt an Weihrauch erinnernden Geruch, *brennt* mit Flamme und lässt leicht verbrennliche Kohle. — Liefert beim Destilliren mit wasserfreier *Phosphorsäure* Oel von Theergeruch. — Wird durch *Chlor* bei Mittelwärme kaum verändert, aber bei höherer Temperatur unter Salzsäureentwicklung in Chloronocerin verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*. Wird nicht verändert durch *Ammoniak, Salzsäure, Kalilauge;* reducirt in weingeistiger Lösung nicht *salpetersaures Silberoxyd* und fällt *Metallsalze* nicht.

Löst sich in *Vitriolöl* mit gelblicher Farbe, *Braunstein* verändert die Lösung nicht.

Löst sich in kochendem *Weingeist* und wird durch Wasser reichlich gefällt.

Löst sich sehr wenig in *Aether*, leicht in warmem *Terpenthinöl*.

Sauerstoffkern $C^{24}H^{14}O^{8}$.

Petersiliencampher.

$C^{24}H^{14}O^{8}$.

DEHNE (1778). *Crell. chem. J.* 1, 40.
BOLLE. *Br. Arch.* 29, 168.
BLEY. *N. Tr.* 14, 2, 134. — *N. Br. Arch.* 63, 267.
BLANCHET u. SELL. *Ann. Pharm.* 6, 301; Ausz. *Pogg.* 29, 147; *Repert.* 50, 234.
RUMP. *Repert.* 56, 21.
LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 46, 55; Ausz. *N. Br. Arch.* 24, 208; *Repert.* 70, 163.
LOOSE. *N. Br. Arch.* 63, 267.

Vorkommen. Im Kraut und Samen der Petersilie (*Apium Petroselinum L.*) neben flüchtigem Oel. — Kann aus den Samen durch Weingeist ausgezogen werden. RUMP.

Darstellung. Man destillirt die Samen, PABITZKY (*Braunschw. Anz.* 1754, 1205), oder das frische Kraut mit Wasser, DEHNE, sammelt die aus dem Destillat sich abscheidenden Krystalle, BLEY, MARTIUS (*Repert.* 39, 246), presst zwischen Fliesspapier, BOLLE, RUMP, und krystallisirt aus Weingeist um. BLANCHET u. SELL. — Das zuletzt übergehende schwerere Oel erstarrt erst nach halbjährigem Stehen. DEHNE. — Ist vorzüglich im zuletzt mit Wasser überdestillirenden Oel enthalten; doch erstarrt auch das zuerst übergehende Oel theilweis. RUMP. — Bei gebrochener Destillation von Petersilienöl bis zum Erstarren des Rückstandes bleibt kein Petersiliencampher zurück, sondern Harz. LÖWIG u. WEIDMANN. — Neben Petersiliencampher scheidet sich aus dem wässrigen Destillat des Petersiliensamens gelbes Pulver, durch Sauerstoffaufnahme aus dem Campher entstanden. LOOSE.

Petersiliensamen liefert 12,5 Proc. (?) Petersiliencampher, PABITZKY, 0,21 Proc., RUMP.

Eigenschaften. Feine weifse 6seitige Nadeln. BLANCHET u. SELL. Seidenglänzende, RUMP, 2—6 Zoll lange Säulen mit abgestumpften Endflächen. BLEY. — Schwerer als Wasser. BOLLE. Schmelzpunct 30°, BLANCHET u. SELL. RUMP. — Siedet bei etwa 300° unter Zersetzung. BLANCHET u. SELL. Nicht sublimirbar, BLANCHET u. SELL, theilweis, BLEY. Erstarrt bei 21°, BLANCHET u. SELL; wenn bis zum Sieden erhitzt wurde bei 18°, BLANCHET u. SELL; bei 6°,3 zur weifsen, stearinähnlichen Masse. LOOSE. Macht auf Papier schwer zu entfernende Fettflecke. LOOSE. Riecht schwach nach Petersilie, schmeckt brennend campherartig, hinterher kratzend. Neutral.

			BLANCHET u. SELL.
24 C	144	64,86	64,62
14 H	14	6,30	6,39
8 O	64	28,84	28,99
$C^{24}H^{14}O^{8}$	222	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen*, bräunt sich, reizende Dämpfe ausstossend, und verflüchtigt sich, im Glasrohr krystallisch

erstarrende Tropfen ansetzend. Bley. (Vergl. oben.) — 2. Brennt beim *Entzünden* mit wenig rufsender, schwach leuchtender Flamme. Loose. — 3. Verpufft mit *Brom* lebhaft. — 4. Gibt mit *Iod* zusammengerieben beim Erwärmen braune, dickflüssige, in Weingeist lösliche Masse. Bolle. — 5. Entwickelt mit concentrirter *Salpetersäure* unter Erwärmen salpetrige Säure, bildet damit gelbliche Lösung, Bolle, in welcher Kleesäure, Rump, keine Kleesäure, Martius. Die Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser gelbes Harzpulver aus. Bolle. Die unter Aufbrausen erfolgende Lösung in rauchender Salpetersäure wird durch Wasser und wässriges Ammoniak nicht gefällt. Bley. — 6. Wird durch kaltes *Vitriolöl* nicht verändert, durch heifses dunkelroth, bei starker Hitze braun. Bley.

Verbindungen. Mit Sauerstoff? — Petersiliencampher scheint durch Sauerstoffaufnahme in einen gelben Körper überzugehen, der sich neben ersterem in altem Petersilienwasser absetzt. Loose. — Dieser gelbe Körper ist pulvrig, fast geschmacklos, schmeckt hinterher schwach bitterlich. Er schmilzt beim Erhitzen, stöfst zum Husten reizende Dämpfe aus und verliert die gelbe Farbe, die durch Reiben, Anhauchen oder Befeuchten der erstarrten Masse wiederkehrt; sublimirt bei stärkerem Erhitzen und verbrennt beim Entzünden mit Flamme, Kohle lassend. Er färbt sich mit concentrirter Salpetersäure orangegelb, löst sich dann unter Entwicklung salpetriger Säure und wird durch rauchende Salpetersäure verkohlt. Löst sich in Essigsäure, in kaltem, mehr in heifsem Weingeist, doch weniger als Petersiliencampher; die Lösung wird durch Wasser getrübt. Löst sich in Aether. Loose.

Petersiliencampher löst sich wenig in kaltem *Wasser*, Bolle, Rump, leichter in heifsem Wasser, wenig in *Salzsäure, wässrigem Kali, Ammoniak*. Bley. Nicht in wässrigem Kali löslich. Bolle, Loose.

Löst sich leicht in absolutem, weniger in *Weingeist* von 0,87 spec. Gewicht. Bolle. Die Lösung wird durch Wasser krystallisch gefällt, Bley, und lässt bei freiwilligem Verdunsten gelbes Pulver. Löst sich leicht in *Aether, flüchtigen* u. *fetten Oelen*. Bolle, Loose.

Sauerstoffchlorkern $C^{24}Cl^{2}H^{18}O^{2}$.

Chloronocerin.



$C^{24}Cl^{2}H^{18}O^{2}$.

Hlasiwetz. *Wien. Acad. Ber.* 15, 163.

Man leitet Chlorgas über im Wasserbade erwärmtes Onocerin, zerreibt die etwas braune, krümlich und amorph werdende Masse wiederholt, setzt sie wieder der Einwirkung des Chlors aus und unterstützt diese endlich durch Erhitzen im Kochsalzbade, so lange noch Hydrochlor gebildet wird. Man reinigt die erhaltene harzartige Masse durch wiederholtes Lösen in Aether, bis sie nach dessen Verdunsten als weifses Pulver zurückbleibt.

Schmilzt auf Platin und *verbrennt* mit Geruch nach Harz und Salzsäure. — Schmilzt in warmer *Salpetersäure* und oxydirt sich. — Wird durch *Vitriolöl* bräunlich, dann durch *Braunstein* nicht verändert. — Löst sich nicht in *Wasser, Ammoniak, Kalilauge* oder *Weingeist*, sehr leicht in *Aether*.

	Bei 100°.		Hlasiwetz.
24 C	144	57,8	57,4
2 Cl	71	28,4	27,5
18 H	18	7,2	7,1
2 O	16	6,6	8,0
$C^{24}Cl^{2}H^{18}O^{2}$	249	100,0	100,0

Stammkern $C^{24}H^{24}$.

Lethal.



$$C^{24}H^{26}O^2 = C^{24}H^{24},H^2O^2.$$

Heintz. *Pogg.* 93, 519; Ausz. *Ann. Pharm.* 92, 299; *Berl. Acad. Ber.* 1854, 562; *J. pr. Chem.* 63, 364; *Pharm. Centr.* 1854, 907. — *J. pr. Chem.* 66, 19.

Nicht im reinen Zustande erhalten. — Beim Verseifen von käuflichem Wallrath werden Salze der Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure und andererseits rohes Aethal erhalten. Beim Umkrystallisiren des letztern aus Weingeist schiefst reines Aethal, $C^{32}H^{34}O^2$, an, während die in geringerer Menge vorhandenen Homologen Stethal, $C^{36}H^{38}O^2$, Methal, $C^{28}H^{30}O^2$ und Lethal, $C^{24}H^{26}O^2$ in den Mutterlaugen bleiben, insofern die aus diesen Mutterlaugen (nach Entfernung beigemengter fetten Säuren durch wiederholtes Behandeln mit weingeistigem Kali und Zusatz von Wasser) erhaltenen Alkohole beim Erhitzen mit Kalk-Kalihydrat auf 275 bis 280°, so lange noch Wasserstoff fortgeht, Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure liefern. Heintz. Vergl. auch Scharling (*Ann. Pharm.* 96, 236) und Heintz' Entgegnung (*Ann. Pharm.* 97, 271).

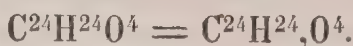
Laurylaldehyd.



$$C^{24}H^{24}O^2 = C^{24}H^{24},O^2.$$

Findet sich nach Gr. Williams in den bei 232° übergehenden Producten des flüchtigen Rautenöls. Vergl. VII, 442.

Laurinsäure.



$$C^{24}H^{24}O^4 = C^{24}H^{24},O^4.$$

Marsson (1842). *Ann. Pharm.* 41, 33.
Sthamer. *Ann. Pharm.* 53, 393.
Görgey. *Ann. Pharm.* 66, 303; *Pharm. Centr.* 1849, 8; *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 102.
Heintz. *Pogg.* 92, 429 und 588; *Berl. Acad. Ber.* 1854, 207; *Ann. Pharm.* 92, 291; *J. pr. Chem.* 62, 349 und 482; 63, 162; *N. Phil. Mag. J.* 9, 74; *N. J. Pharm.* 26, 313. — *Pogg.* 93, 519; *Berl. Acad. Ber.* 1854, 562; *J. pr. Chem.* 63, 364; *Lieb. Kopp.* 1854, 456 und 460. — Zusammenstellung von Heintz' Untersuchungen über die Fette: *J. pr. Chem.* 66, 1.
A. C. Oudemans jun. *J. pr. Chem.* 81, 356 und 367.

Laurostearinsäure. Marsson. *Pichurimtalgsäure.* Sthamer. *Pekurimsäure.*

Vorkommen. Im Lorbeerfett. Marsson. Im Fette der Pichurimbohnen, Sthamer; auch im flüchtigen Oel derselben. Al. Müller (*J. pr. Chem.* 58, 469). In kleinen Mengen neben vielen anderen Säuren im Wallrath, Heintz, Crotonöl, Schlippe (*Ann. Pharm.* 105, 14), in den Früchten von *Cylicodaphne sebifera*, Gorkom (*Tydschrift f. Neerl. Indie.* 8, 410). — In den Früchten von *Mangifera Gabonensis*, dem sogen. Dikabrot, neben Myristinsäure, aber keinen andern Säuren. Oudemans. Im Age oder Axin der Mexikaner, einem salbenartigen Fett von *Coccus Axin.* Hoppe (*J. pr. Chem.* 80, 102).

Im Cocosnussöl. Görgey. Oudemans. Dieses enthält nach Brandes (*N. Br. Arch.* 65, 115) eine feste Fettsäure von 25—27° Schmelzpunct = Cocinsäure, nach Pelouze u. Boudet (*Ann. Chim. Phys.* 69, 48) Elaïdinsäure.

Bromeis (*Ann. Pharm.* 35, 277) bezeichnete die durch wiederholtes Umkrystallisiren der Fettsäuren des Cocosnussöls gewonnene Säure von 35° Schmelzpunct als Cocostalgsäure und legte ihr die Formel $C^{27}H^{27}O^4$ bei, die Heintz (der diese Säure früher [*Pogg.* 87, 21 u. 267] im Wallrath zu finden glaubte) mit Zugrundelegung des neueren Atomgewichts der Kohle in $C^{26}H^{26}O^4$ umänderte. Letztere Säure bezeichnete Heintz als Cocinsäure. Die gleichfalls aus Cocosnussöl dargestellte Cocinsäure St. Evre's (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 91) wird folgendermassen erhalten. Man verseift das Oel, scheidet die Säuren aus, presst, krystallisirt aus Weingeist um, löst in Natronlauge, fällt mit Bleizucker, erschöpft den Niederschlag mit Aether und zerlegt den Rückstand mit Weinsäure. Sie ist nach St. Evre $C^{22}H^{22}O^4$ und schmilzt bei 34°,7. Nach Görgey's und Oudemans' übereinstimmenden Untersuchungen ist keine Säure im Cocosnussöl enthalten, welche die Eigenschaften der Cocinsäure von Brandes, Bromeis oder St. Evre besitzt, vielmehr enthält dasselbe wenig Palmitin- und Myristin-, viel Laurin-, sowie Caprin-, Capryl- und Capronsaure, welche letzteren beiden Säuren Fehling bereits auffand. Vergl. über die früher erhaltenen Resultate Oudemans: (*J. pr. Chem.* 81, 367).

Bildung. Beim Erhitzen von Aethal mit Kalk-Kalihydrat auf 275 bis 280°. Heintz. Scharling. Entsteht nach Heintz nur aus gemengtem (rohem) Aethal, insofern dasselbe Lethal (VII, 512) enthält ($C^{24}H^{26}O^2 + KO,HO = C^{24}H^{23}KO^4 + 2H$. Heintz.), nach Scharling aus dem Aethal, $C^{32}H^{34}O^2$, selbst, welches letztere nach ihm beim Erhitzen mit Kalk-Kalihydrat unter Bildung von Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin- und Buttersäure zerfällt. Scharling (*Ann. Pharm.* 96, 236), Heintz (*Ann. Pharm.* 97, 271).

Darstellung. 1. *Aus Lorbeerfett.* Man verseift Laurostearin aus *Ol. laurin. unguinos.* mit Kalilauge, scheidet die Seife durch Kochsalz ab und zersetzt die heifse wässrige Lösung derselben mit Weinsäure. Die Laurinsäure erhebt sich als beim Erkalten erstarrendes Oel und wird durch wiederholtes Umschmelzen mit Wasser von anhängender Weinsäure befreit. Marsson.

2. *Aus Pichurimbohnen.* Man kocht Laurostearin aus *Fabae pichurim maj.* mit Kalilauge, bis ein klarer Seifenleim entstanden ist, den man wiederholt mit Kochsalz aussalzt. Man löst die weifse, spröde Natronseife in kochendem Wasser, übersättigt kochend mit Salzsäure, wo sich die Säure als farbloses Oel erhebt, beim Erkalten zur weifsen Krystallmasse erstarrend. Diese wäscht man zur Entfernung aller Salzsäure öfters mit Wasser und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist. Sthamer.

3. *Aus Cocosnussöl.* Man verseift das Oel mit schwacher Kalilauge, zerlegt die Seife mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt das Gemisch unter Nachgiefsen von Wasser, so lange noch fette Säuren übergehen. Das mit Kalilauge neutralisirte Destillat erstarrt beim Verdunsten zum Seifenleim, den man aussalzt, durch Wiederauflösen in Kalilauge und nochmaliges Aussalzen von den so entfernbaren Säuren befreit und wieder mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Man neutralisirt mit Ammoniak, fällt die Lösung mit salzsaurem Baryt, colirt und kocht die zurückgebliebenen Barytsalze wiederholt mit viel Wasser aus. Die so erhaltenen Lösungen scheiden beim Abfliefsen vom Trichter sogleich viele lose Flocken von laurinsaurem Baryt ab, bei etwas weiterem Erkalten unter Trübung der Flüssigkeit pulverförmigen caprinsauren Baryt. Görgey. Vergl. auch Darst. 5.

4. *Aus Wallrath.* Dabei wird aufser Aethal in gröfserer Menge Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure, in geringerer Menge Laurinsäure erhalten. — Man kocht die Lösung von 10 Pfund gereinigtem Wallrath in 30 Pfund Weingeist mit $4^1/_2$ Pfund Aetzkali, das vorher in Weingeist gelöst ist, längere Zeit, fällt mit wässrigem salzsauren Baryt, colirt heifs, presst den noch warmen Rückstand möglichst stark in einer erwärmten Presse, befeuchtet ihn zweimal mit Weingeist und presst wieder. Man destillirt aus sämmtlichen Lösungen den Weingeist ab, entzieht dem Rückstande durch wiederholtes Behandeln mit Aether alles Lösliche und fügt den in Aether unlöslichen Rückstand zu den vorhin erhaltenen Barytsalzen. So werden einerseits in Aether gelöstes rohes Aethal, andererseits die Barytsalze der fetten Säuren des Wallraths erhalten.

Man kocht die in Wasser vertheilten Barytsalze mit sehr verdünnter Salzsäure so lange und so oft, bis die aufschwimmende Oelschicht vollkommen klar erscheint, löst die erhaltenen fetten Säuren in Weingeist, lässt erkalten, trennt die ausgeschiedenen Krystalle, presst sie zuerst für sich, dann noch einige Male nach dem Befeuchten mit Weingeist und erhält so ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure, während von beiden Säuren und aufserdem alle Myristin- und Laurinsäure in Weingeist gelöst bleiben.

Man erwärmt die sämmtlichen mit einander gemischten weingeistigen Lösungen, fällt durch Zusatz von wenig concentrirter wässriger essigsaurer Magnesia zur Zeit einen kleinen, etwa $^1/_{20}$ der vorhandenen Menge betragenden Antheil der fetten Säuren, filtrirt den nach dem Erkalten gebildeten Niederschlag ab, fügt zum Filtrat wieder eine etwa gleiche Menge essigsaurer Magnesia u. s. f. (indem man gegen Ende die freiwerdende Essigsäure mit Ammoniak neutralisirt), bis auch bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak essigsaure Magnesia nichts mehr fällt. So werden eine Anzahl (19) von Magnesiasalzen erhalten, die man zur Trennung der in ihnen enthaltenen Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure, wie bei dieser letzteren angegeben, weiter behandelt.

Die weingeistige, mit essigsaurer Magnesia bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak ausgefällte Lösung hält noch Laurinsäure neben Myristin- und Oelsäure. Man fällt mit essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag mit verdünntem Weingeist, trocknet, befreit ihn mit Aether von wenig ölsaurem Bleioxyd und zerlegt das ungelöst Gebliebene durch anhaltendes und wiederholtes Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure, wodurch ein bei 39°7 schmelzendes Säuregemisch abgeschieden wird. Wird dieses aus Weingeist wiederholt umkrystallisirt, so lange der Schmelzpunct der ausgeschiedenen Säure sich noch erhöht, so wird bei 43°6 schmelzende Laurinsäure erhalten, die auch durch partielle Fällung mit essigsaurem Baryt nicht weiter zerlegt werden kann, während Myristinsäure in Lösung bleibt. Heintz.

5. Aus Wallrath oder allen anderen laurinsäurehaltigen Fetten, falls dieselben frei von Oelsäure sind, oder diese, wie unten angegeben, entfernt wurde. — Man verseift das Fett mit (weingeistigem) Kali, trennt

die fetten Säuren vom Aethal oder Glycerin, wie oben angegeben, löst sie in 10 Th. heifsem Weingeist, überlässt die Lösung im Keller dem langsamen Erkalten und trennt die herauskrystallisirten Fettsäuren durch Abfiltriren und Auspressen. Man verdünnt die Mutterlaugen mit gleichviel kochendem Weingeist, übersättigt mit Ammoniak, entfernt durch überschüssig hinzugesetzte weingeistige essigsaure Magnesia die dadurch fällbaren Fettsäuren, destillirt aus dem Filtrat den Weingeist ab, zerlegt die rückbleibenden Salze durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, löst die ausgeschiedenen Säuren aufs Neue in so viel Weingeist, dass sie beim Erkalten gelöst bleiben und fällt die Lösung so oft mit etwa $^1/_{12}$ vom Gewicht der fetten Säuren an conc. wässrigem essigsauren Baryt, als dadurch beim Erkalten noch ein Niederschlag entsteht. Die zuletzt erhaltenen Niederschläge, welche vorzugsweise Laurinsäure enthalten, zerlegt man einzeln mit kochender verdünnter Salzsäure und krystallisirt diejenigen der erhaltenen Säureportionen, deren Schmelzpunct über 36° liegt, jede für sich aus verdünnntem Weingeist so lange um, bis ihr Schmelzpunct auf 43°6 gestiegen ist. HEINTZ. Enthält das Fett Oelsäure, so verseift man, scheidet die Fettsäuren ab, mischt mit wenig heifsem Weingeist und entfernt durch Auspressen der erkalteten Masse die festen Antheile. Man fällt die Mutterlauge (mit dem zum Waschen der ausgeschiedenen Säuren benutzten Weingeist) mit Ammoniak und Bleizucker, entzieht den ausgewaschenen und getrockneten Bleisalzen durch Aether alles ölsaure Bleioxyd, zerlegt das ungelöst gebliebene Bleisalz mit kochender Salzsäure und behandelt die ausgeschiedenen Fettsäuren wie oben. HEINTZ. — So kann aus Cocosnussöl (welches nach OUDEMANS keine Oelsäure hält) leicht reine Laurinsäure erhalten werden. Fällt man die in Weingeist gelösten Säuren in kleinen Antheilen mit essigsaurem Baryt, so enthalten die ersten Antheile alle Palmitin- und Myristinsäure und aus der übrigbleibenden Flüssigkeit läfst sich durch fortgesetztes fractionirtes Fällen oder durch Krystallisiren in der Kälte Laurinsäure gewinnen. OUDEMANS.

Eigenschaften. Erstarrt nach dem Schmelzen zur schuppig-krystallischen Masse, die auf dem Bruch blättriges Gefüge zeigt. HEINTZ. Spröde. STHAMER. Krystallisirt aus Weingeist (nur aus schwachem, STHAMER, aus starkem erst bei 0°, GÖRGEY, HEINTZ) in weifsen büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln; STHAMER, in haselnussgrofsen, spiefsigen Drusen, GÖRGEY, in fast durchscheinenden Schuppen. HEINTZ. Schmilzt zum farblosen Oel bei 43°6, HEINTZ, 42 bis 43° MARSSON, GÖRGEY, 43° STHAMER, 45° MÜLLER, 43°8, SCHLIPPE, 43°5, OUDEMANS. — Reagirt in Weingeist gelöst sauer. Spec. Gew. 0,883 bei 20°. GÖRGEY. Verflüchtigt sich beim Kochen mit Wasser mit den Wasserdämpfen. GÖRGEY. OUDEMANS.

							OUDEMANS. Mittel. a.	OUDEMANS. Bei 120°. b.
			MARSSON.	STHAMER.	GÖRGEY.	HEINTZ.		
24 C	144	72,00	72,09	72,06	71,88	71,92	72,01	72,00
24 H	24	12,00	12,04	11,93	11,95	12,08	12,18	12,17
4 O	32	16,00	15,87	16,01	16,17	16,00	15,81	15,83
$C^{24}H^{24}O^4$	200	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

MARSSON untersuchte aus Lorberfett, STHAMER aus Pichurimbohnen, GÖRGEY aus Cocosöl, HEINTZ aus Wallrath, OUDEMANS a aus Dikabrot, b aus

Cocosöl dargestellte Säure. Vergl. über die Formel auch POHL (*Wien. Acad. Ber.* 10, 485).

Isomer mit Hordeïnsäure.

Zerfällt bei der *trocknen Destillation* ihres Kalksalzes in Laurostearon und kohlensauren Kalk. OVERBECK. $2C^{24}H^{24}O^4 = C^{46}H^{46}O^2 + 2CO^2 + 2HO$.

Laurinsäure löst sich durchaus nicht in *Wasser*. HEINTZ.

Laurinsaures Natron. — Man trägt in kochendes concentrirtes wässriges kohlensaures Natron, welches völlig frei von Kochsalz und Glaubersalz ist, eine zur völligen Sättigung ungenügende Menge Laurinsäure, verdunstet im Wasserbade, zieht die rückbleibende Seife durch absoluten Weingeist aus, und verdunstet das Filtrat zur staubigen Trockne. MARSSON. STHAMER. — Weifses Pulver, dessen weingeistige Lösung beim Erkalten zur weifsen, undurchsichtigen Gallerte gesteht. STHAMER. Die wässrige Lösung trübt sich durch viel Wasser. MARSSON.

			MARSSON. Bei 100°.	A. MÜLLER. Bei 110.
NaO	31	13,96	13,86	13,69
$C^{24}H^{23}O^3$	191	86,04		
$C^{24}NaH^{23}O^4$	222	100,00		

Laurinsaurer Baryt. — *Darstellung* (vergl. VII, 513). — Feines, leichtes, weifses, perlglänzendes, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver. HEINTZ. Leichte, dünne, perlglänzende Blättchen, unter dem Mikroskop in etwas gekrümmten, aus feinen Krystallnadeln gebildeten Tafeln erscheinend. A. MÜLLER. Krystallisirt beim Erkalten der kochend gesättigten wässrigen Lösung in schneeweifsen Flocken. Die gesättigte weingeistige Lösung füllt sich beim Erkalten mit zarten Krystallflittern, die bei 100° getrocknet dem caprinsauren Baryt gleichen. GÖRGEY. Wird nicht durch Wasser, aber durch Weingeist und Aether benetzt. GÖRGEY. — Löst sich in 10864 Th. Wasser von 17°5, in 1982 Th. kochendem Wasser, in 1468 Th. kaltem und in 211 Th. kochendem Weingeist. GÖRGEY. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. HEINTZ.

			GÖRGEY.	HEINTZ.	F. HOPPE.
24 C	144	53,81	53,93	53,65	54,48
23 H	23	8,60	8,67	8,60	8,61
3 O	24	8,97	8,95	9,34	9,25
BaO	76,6	28,62	28,45	28,41	27,66
$C^{24}H^{23}BaO^4$	267,6	100,00	100,00	100,00	100,00

Hält 28,82 Proc. Baryt. AL. MÜLLER.

Laurinsaurer Kalk. — Weifser Niederschlag, erhalten durch Vermischen der Lösungen von laurinsaurem Natron und Chlorcalcium.

Laurinsaures Bleioxyd. — Schneeweifses, lockeres, amorphes Pulver. HEINTZ. Schön perlglänzende Blättchen. MÜLLER. Schmilzt bei 110° bis 120°, erstarrt zur matten, amorphen Masse. HEINTZ. Schmilzt unter 100° zur farblosen Flüssigkeit, beim Erkalten krystallisch erstarrend. MÜLLER. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich kaum in kaltem, ziemlich reichlich in kochendem Weingeist. MÜLLER.

			HEINTZ.	MÜLLER.
24 C	144	47,59	47,03	
23 H	23	7,60	7,59	
Pb	103,8	34,24	34,49	34,22
4 O	32	10,57	10,79	
$C^{24}H^{23}PbO^{4}$	302,8	100,00	100,00	

Laurinsaures Kupferoxyd. — Durch Fällen des heifsen weingeistigen Natronsalzes mit wässrigem Kupfervitriol. OUDEMANS.

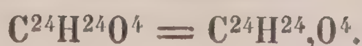
			OUDEMANS.
24 C	144	62,34	62,34
23 H	23	9,95	10,03
CuO	40	17,31	17,24
3 O	24	10,40	10,39
$C^{24}H^{23}CuO^{4}$	231	100,00	100,00

Laurinsaures Silberoxyd. — Man fällt die Lösung des Natronsalzes in schwachem Weingeist mit salpetersaurem Silberoxyd, sammelt, wäscht und trocknet den voluminösen Niederschlag. MARSSON. STHAMER. Weifses Pulver, aus mikroskopischen, feinen Nädelchen bestehend. HEINTZ. Löst sich leicht in Ammoniak und krystallisirt aus der heifsen concentrirten Lösung in sehr kleinen Nadeln. MARSSON. Am Lichte nicht, MARSSON, oder kaum veränderlich. STHAMER. HEINTZ. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. HEINTZ.

			MARSSON. Bei 100°.	STHAMER. Bei 100°.	HEINTZ.	OUDEMANS.
24 C	144	46,91	47,34	47,01	46,69	47,60
23 H	23	7,49	7,58	7,48	7,48	7,84
Ag	108	35,18	34,68	35,16	35,21	34,82
4 O	32	10,42	10,40	10,35	10,62	9,74
$C^{24}H^{23}AgO^{4}$	307	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Laurinsäure löst sich sehr leicht in starkem *Weingeist* und *Aether*. MARSSON. STHAMER.

Hordeïnsäure.



$$C^{24}H^{24}O^{4} = C^{24}H^{24},O^{4}.$$

FR. BECKMANN. *J. pr. Chem.* 66, 52; Ausz. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 226.

Geht beim Erhitzen von getrockneter Gerste mit Vitriolöl und Wasser bei Darstellung von Ameisensäure nach EMMET's Verfahren (IV, 230) mit wässriger Ameisensäure und Furfurol über und scheidet sich aus dem Destillat in weifsen Blättchen. Diese werden gesammelt, gewaschen, wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt und durch Schmelzen im Luftbade von Wasser befreit.

Eigenschaften. Krystallische, weifse Blättchen, bei 60° zum klaren, farblosen Oel schmelzbar, das bei 55° erstarrt. Luftbeständig. Macht auf Papier Fettflecken. Sauer.

			BECKMANN.
24 C	144	72,00	71,31
24 H	24	12,00	12,68
4 O	32	16,00	16,01
$C^{24}H^{24}O^{4}$	200	100,00	100,00

So nach Beckmann. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 226) hält die Selbstständigkeit und Formel der Säure mit Recht für zweifelhaft. — Isomer mit Laurinsäure.

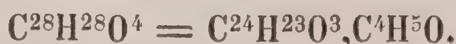
Zersetzungen. Verbrennt beim *Erhitzen* auf Platinblech ohne Rückstand. — Wird durch kaltes *Vitriolöl* nicht verändert, durch heifses verkohlt. — Wird nicht durch kalte, aber durch heifse *Salpetersäure* zersetzt.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. Bildet mit reinen oder kohlensauren *Alkalien* zusammmengebracht in Wasser und Weingeist lösliche Salze, deren Lösung wie Seifenwasser schäumt und durch Kochsalz gefällt wird.

Hordeïnsaures Silberoxyd. — Wird aus dem Ammoniaksalz durch salpetersaures Silberoxyd erhalten. Hält 34,79 Proc. Silber. (Rechnung $C^{24}AgH^{23}O^4$ = 35,18 Proc. Ag.)

Gepaarte Verbindungen der Laurinsäure.

Laurinvinester.



$$C^{28}H^{28}O^4 = C^{24}H^{23}O^3,C^4H^5O.$$

A. Görgey. *Ann. Pharm.* 66, 306; *Pharm. Centr.* 1849, 8; *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 102; *Lieb. Kopp. Jahresb.* 1847—1848, 560.
Delffs. *N. Jahrb. Pharm.* 1, 25; *Ann. Pharm.* 92, 277; *Pharm. Centr.* 1854, 276; *Lieb. Kopp. Jahresb.* 1854, 26 und 458.

Pichurimtalgsaures Aethyloxyd.

Scheidet sich theilweis beim Einleiten von Salzsäuregas in weingeistige Laurinsäure, vollständig beim nachherigen Wasserzusatz als Oel ab, das man mit sodahaltigem, dann mit reinem Wasser wäscht, über Chlorcalcium trocknet und rectificirt.

Wasserhelles Oel, das in der Kälte dickflüssig wird, bei — 10° zur festen weifsen Masse erstarrt. Spec. Gew. 0, 86 bei 20°, Görgey; 0, 8671 bei 19°. Delffs. Kocht bei 0, 75 M. Barometerstand bei 269°, Delffs, bei 264° unter einiger Zersetzung. Görgey. Riecht angenehm obstartig, schmeckt süfslich fade. Dampfdichte = 8, 4. Görgey.

			Görgey.	Delffs.
28 C	168	73,68	73,41	73,10
28 H	28	12,28	12,42	12,45
4 O	32	14,04	14,17	14,45
$C^{24}H^{23}O^3,C^4H^5O$	228	100,00	100,00	100,00

Maafs.		Dampfdichte.
C-Dampf	28	11,6480
H-Gas	28	1,9404
O-Gas	2	2,2186
Laurinvinester	2	15,8070
	1	7,9035

Laurinvinester löst sich nicht in *Wasser*, schwer in *Weingeist* und nach allen Verhältnissen in *Aether*. Delffs.

Laurostearin.



$$C^{54}H^{50}O^8 = C^6H^4O^2,2C^{24}H^{23}O^3.$$

Marsson. *Ann. Pharm.* 41, 330.
Sthamer. *Ann. Pharm.* 53, 390.

Bolley. *Ann. Pharm.* 106, 229; *J. pr. Chem.* 74, 448.

Pekurimfett. Pichurimtalg. Vergl. IV, 196 und 202.

Vorkommen. In den Lorbeeren. Marsson, in den Pichurimbohnen, Sthamer; im Cocosöl, sofern dieses beim Verseifen Laurinsäure liefert. Görgey (*Ann. Pharm.* 66, 290).

Darstellung. Aus Lorbeeren. Man kocht gepulverte Lorbeeren 3 bis 4 Mal mit Weingeist aus, presst heifs und filtrirt möglichst heifs. Nach 24 Stunden scheidet sich aus dem Filtrat alles Laurostearin als weifsgelbe, käsige Masse. Die überstehende Flüssigkeit enthält nur noch sehr wenig Laurostearin in viel grünem Oel gelöst, von dem es schwer zu scheiden ist. Reinigung durch Waschen mit kaltem Weingeist, Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist und Pressen zwischen Fliefspapier. So bleibt noch Harz beigemengt, das man durch Filtriren der geschmolzenen Masse abscheidet. Marsson.

2. *Aus käuflichem Lorbeeröl.* Man setzt dasselbe auf weissen mit Glasscheiben bedeckten Porzellantellern dem Sonnenlicht aus, wo die grüne Farbe des Oeles bald verschwindet und sich aus der durch die Sonnenwärme geschmolzenen Fettmasse braune, harte Bröckchen von Laurostearin ausscheiden, die man abfiltrirt, in Weingeist löst und durch Verdunsten oder Fällen mit Wasser rein weifs erhält. Bolley.

3. *Aus Pichurimbohnen.* Man erschöpft gepulverte *Fabae pichurim major.* mit kaltem Weingeist (der daraus flüchtiges Oel, Pichurimcampher, Harz, butterartiges Fett und braunen Farbstoff auszieht), kocht die ausgezogenen Bohnen mit Weingeist von 81 Proc. und presst zwischen heifsen Platten, wo sich beim Erkalten der Flüssigkeit blassgelbes Laurostearin ausscheidet, von dem der Weingeist nur noch wenig gelöst hält. Reinigung durch Waschen mit kaltem Weingeist, Pressen und Umkrystallisiren aus Aetherweingeist. Sthamer.

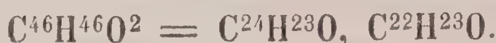
Eigenschaften. Schneeweifse, lockere Masse, aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehend. Marsson. Krystallisirt aus heifsem Weingeist in sternförmig oder baumartig gruppirten Nadeln, beim Verdunsten der ätherischen Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln. Sthamer. Schmilzt bei 44—45°, erstarrt beim Erkalten zu einer stearinartigen, nicht krystallischen, spröden, zerreiblichen Masse. Marsson. Schmilzt bei 45° bis 46°, erstarrt bei 23°. Hierbei bilden sich in der Masse zuerst kleine scheibenförmige, mit concaver Oberfläche versehene weifse Körper, die später zusammenfliefsen. Das Ganze bildet dann eine weifse stearinartige Masse mit durch kleine Vertiefungen unebener Oberfläche. Unter der Loupe sieht man in diesen Vertiefungen concentrisch geordnete, vom tiefsten Punct ausgehende Nadeln. Die Masse ist brüchig, geruchlos, zerreiblich. Sthamer.

			Marsson. a.	Sthamer. b.
54 C	324	73,97	73,88	74,01
50 H	50	11,41	11,65	11,36
8 O	64	14,62	14,47	14,63
$C^{54}H^{50}O^{8}$	438	100,00	100,00	100,00

a. aus Lorbeeren, b. aus Pichurimbohnen. — Weltzien (*Syst. verb.* 559) gibt die Formel $C^{54}H^{52}O^{10}$, die aber 71,05 C und 11,4 Proc. H verlangt. Vergl. auch Pohl (*Wien. Acad. Ber.* 10,485).

Zersetzungen. *Brennt* mit hellleuchtender Flamme. STHAMER. — Gibt bei der *trocknen Destillation* Acroleïn, MARSSON, STHAMER, festes, aus Aether krystallisirbares Fett, MARSSON; aber keine Sebacylsäure. STHAMER. — Lässt sich durch *Kali* ziemlich leicht zum klaren Seifenleim verseifen. MARSSON. Zerfällt beim Digeriren mit *Bleiessig* unter Ausscheidung von Glycerin. STHAMER. Löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem *Weingeist*, beim Erkalten krystallisirend. — Löst sich leicht in *Aether*.

Laurostearon.



$$C^{46}H^{46}O^2 = C^{24}H^{23}O,\ C^{22}H^{23}O.$$

OVERBECK. *Pogg.* 86, 591.

Lauron.

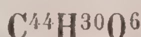
Laurinsaurer Kalk wird in kleinen Portionen trocken destillirt, wo das Laurostearon in farblosen, im Retortenhalse erstarrenden Tropfen übergeht. Sobald braune Tropfen erscheinen, unterbricht man die Destillation und krystallisirt die erhaltene Masse aus wasserfreiem Weingeist mit Anwendung von Thierkohle um.

Blendend weifse Schuppen. Schmilzt bei 66° und erstarrt dann strahlig, krystallisch. Wird beim Zerreiben stark electrisch.

			OVERBECK.	
46 C	276	81,65	81,42	81,04
46 H	46	13,61	13,82	14,10
2 O	16	4,74	4,76	4,86
$C^{46}H^{46}O^2$	338	100,00	100,00	100,00

Anhang zu Laurinsäure.

Lorbeercampher.



$$C^{44}H^{30}O^6$$

BONASTRE (1824). *J. Pharm.* 10, 32; Ausz. *Repert.* 17, 190; *Br. Arch.* 13, 195. DELFFS. *J. pr. Chem.* 58, 434; *Ann. Pharm.* 88, 354.

Laurin. — Von BONASTRE in den Lorbeeren entdeckt. — Der nach BONASTRE (*J Pharm.* 11, 3) aus dem flüchtigen Oel der Pichurimbohne krystallisirende, fast geruchlose und in Weingeist kaum lösliche Pichurimcampher ist nach GERHARDT (*Traité* 4, 309) vielleicht Lorbeercampher. — MARSSON (*Ann. Pharm.* 41, 32) erhielt keinen Lorbeercampher nach BONASTRE's Vorschriften verfahrend, DELFFS dagegen aus frischen und alten Lorbeeren.

Darstellung. Man kocht geschälte und gepulverte Lorbeeren 2—3mal mit Weingeist von 85—90 Proc., filtrirt siedendheifs, entfernt aus dem Filtrat nach 2tägigem Stehen die ausgeschiedenen Krystalle von Laurostearin durch neues Filtriren und lässt das Filtrat an der Luft verdunsten. Von Zeit zu Zeit nimmt man die sich darin neben Oeltropfen abscheidenden Krystalle heraus, presst sie zwischen Papier, um das allmählich dickwerdende Oel zu entfernen und krystallisirt aus Weingeist um. DELFFS. — BONASTRE erschöpft Lorbeeren mit absolutem Weingeist, engt die Auszüge stark ein, bis sie in eine Oelschicht und in eine weingeistige Schicht zerfallen und reinigt die aus beiden sich ausscheidenden Krystalle durch Waschen und Umkrystallisiren aus Weingeist. Man erhält 1 Proc. vom Laurin an Lorbeercampher. BONASTRE.

Eigenschaften. Blendend weifse, grade rhombische Säulen, mit einem auf die scharfen Kanten aufgesetzten Doma und matten oder rauhen Flächen. DELFFS.

Nadelförmige, rhombische Octaeder mit Winkeln der Basis von 60 und 120°. BONASTRE. Durchscheinend, kracht zwischen den Zähnen, schmilzt beim Erwärmen. BONASTRE. Geruch- und geschmacklos, DELFFS, schmeckt bitter und scharf. BONASTRE. Neutral.

			DELFFS.
44 C	264	77,20	76,85
30 H	30	8,77	8,89
6 O	48	14,03	14,26
$C^{44}H^{30}O^{6}$	342	100,00	100,00

Nach DELFFS $C^{22}H^{15}O^{3}$.

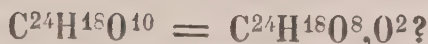
Zersetzungen. 1. Verdampft beim *Erhitzen* fast vollständig mit Harzgeruch, auf glühende Kohlen geworfen völlig. Zerlegt sich bei der trocknen Destillation in Wasser, brenzliches, gelbes, in Weingeist lösliches Oel, Gase und wenig zurückbleibende schwammige Kohle. — 2. Wird durch *Salpetersäure* nicht zersetzt. — 3. Färbt sich mit *Vitriolöl* pomeranzengelb. BONASTRE.

Löst sich nicht in *Wasser*. Kochendem Wasser ertheilt Lorbeercampher nach BONASTRE bitteren, nach DELFFS keinen Geschmack. — Weingeistiger Lorbeercampher fällt *Bleizucker* und *salpetersaures Silberoxyd* nicht. DELFFS.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist* und in *Aether*. BONASTRE.

Stammkern $C^{24}H^{26}$; *Sauerstoffkern* $C^{24}H^{18}O^{8}$.

Sapogenin.



$$C^{24}H^{18}O^{10} = C^{24}H^{18}O^{8},O^{2}?$$

FREMY (1835). *Ann. Chim. Phys.* 58, 102; *Ann. Pharm.* 15, 187; *J. pr. Chem.* 3, 393; Ausz. *J. Pharm.* 20, 243.
QUEVENNE. *J. Pharm.* 23, 272.
ROCHLEDER u. SCHWARZ. *Wien. Acad. Ber.* 11, 338.
A. OVERBECK. *N. Br. Arch.* 77, 134.
BOLLEY. *Ann. Pharm.* 90, 211 und 91, 117.

Durch Zerlegen von Saponin aus Rosskastanien und aus *Saponaria* erhielt FREMY 1835 seine *Acide esculique*. Durch Zerlegen von Senegin aus *Polygala* gewonnene *Acide polygalique modifié* erkannte QUEVENNE als verwandt, ohne die Identität beider Körper zu behaupten. Beide Körper und das *Saporetin* OVERBECK's vereinigte BOLLEY als Sapogenin. — ROCHLEDER u. SCHWARZ halten Sapogenin aus *Saponaria* für einerlei mit Chinovin, was HLASIWETZ neuere Untersuchungen (*Ann. Pharm.* 111, 182) unwahrscheinlich machen. — Hier ist *mit* BOLLEY das Spaltungsproduct Sapogenin als identisch mit den von FREMY und QUEVENNE erhaltenen Körpern, *gegen* BOLLEY das Saponin als verschieden vom Senegin (*Acide polygalique*) angenommen. — Vielleicht ist das von FREMY nach Darstellung 2 (VII, 522) erhaltene Product verschieden vom Sapogenin und beziehen sich auf dieses seine abweichenden Angaben. Hierfür spricht die Angabe v. PAYR's über das Verhalten von Saponin zu Kalihydrat. Kr.

Bildung. Beim Behandeln von Saponin aus Rosskastanien oder *Saponaria*, FREMY, von Senegin aus *Polygala*, QUEVENNE, mit wässrigen Mineralsäuren. Dabei entsteht auch Traubenzucker. ROCHLEDER u. SCHWARZ. OVERBECK. Auch durch Kalilauge oder den electrischen Strom entsteht aus dem Saponin der Rosskastanien Sapogenin, nicht aus dem Saponin der *Saponaria*. FREMY.

Darstellung. 1. Man lässt wässriges Saponin der Rosskastanien längere Zeit mit kalter, oder kürzere Zeit mit kochender Salzsäure in Berührung und wäscht das niedergefallene Sapogenin mit Wasser.

Fremy. Quevenne löst das erhaltene Sapogenin in kochendem Weingeist von 40° und verdunstet die Lösung oder fällt sie mit Wasser. Rochleder u. Schwarz zerlegen Saponin durch Kochen mit wässriger Salzsäure oder Schwefelsäure, lösen die Flocken in kochender Essigsäure und vermischen das Filtrat mit kaltem Wasser. Overbeck reinigt durch wiederholtes Digeriren der weingeistigen Lösung mit Thierkohle und verdunstet das Filtrat. — Auch aus Senegaabsud ohne vorherige Darstellung von Senegin kann Sapogenin erhalten werden. Bolley.

2. Man behandelt Saponin der Rosskastanien mit warmem Kali, wo sich Sapogenin und ein gelber, dem Saponin anhängender Farbstoff mit dem Kali verbinden. Durch Behandeln mit schwachem Weingeist kann letztere Verbindung abgeschieden und Sapogenin-Kali beim Verdunsten der Lösung in Krystallen erhalten werden. Dieses zerlegt man durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Säuren. Fremy. So liefert Saponin der Rosskastanien leichter als nach 1 reines Sapogenin. Fremy. Vergl. auch beim Saponin Rochleder u. Schwarz' Angaben über das Verhalten zu Kali.

Eigenschaften. Bleibt beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in gelblich-weissen, zerreiblichen, unregelmässigen amorphen Stücken zurück. Quevenne. Hornartige, zum weissen Pulver zerreibliche Blättchen. Overbeck. Nach Fremy kann Sapogenin aus Rosskastanien oder aus *Saponaria* aus Weingeist krystallisirt erhalten werden. — Geschmacklos, Fremy; schmeckt anfangs wenig, später sehr bitter. Quevenne. Röthet, in Weingeist gelöst, Lackmus. Quevenne.

Berechnungen.

Nach Fremy.			Nach Rochleder u. Schwarz. a.			Nach Rochleder u. Schwarz. b.		
52 C	312	56,73	12 C	72	63,16	60 C	360	67,41
46 H	46	8,36	10 H	10	8,77	46 H	46	8,61
24 O	192	34,91	4 O	32	28,07	16 O	128	23,98
$C^{52}H^{46}O^{24}$	550	100,00	$C^{12}H^{10}O^4$	114	100,00	$C^{60}H^{46}O^{16}$	534	100,00

Nach Overbeck.			Nach Bolley.		
18 C	108	63,53	24 C	144	59,91
14 H	14	8,23	18 H	18	7,43
6 O	48	28,24	10 O	80	33,46
$C^{18}H^{14}O^6$	170	100,00	$C^{24}H^{18}O^{10}$	242	100,00

	Fremy. a. Mittel.	Fremy. b.	Rochleder u. Schwarz. a.	Rochleder u. Schwarz. b.	Overbeck. Bei 100°	Bolley. a.	Bolley. b. Mittel.
C	56,79	56,43	63,35	67,04	63,30	59,20	60,03
H	8,35	8,64	8,57	8,88	8,76	7,70	7,60
O	34,86	34,93	28,08	24,08	27,94	33,10	32,37
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a aus Rosskastanien, b aus *Saponaria* erhalten. FREMY. — a mehrere Stunden bei 120—125°, b 24 Stunden bei 100° getrocknet, beide Producte aus *Saponaria*. ROCHLEDER u. SCHWARZ. BOLLEY untersuchte a aus *Senega*, b aus *Saponaria* gewonnenes Sapogenin. Die Analysen weichen deshalb so weit von einander ab, weil sich Sapogenin theilweis beim Trocknen verändert. Man muss daher im Kohlensäurestrom trocknen. ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 16, 1).

Zersetzungen. 1. Beim *Trocknen.* Vergl. VII, 523. — 2. Schmilzt beim *Erhitzen* erst, indem es sich zerlegt und bildet bei der trocknen Destillation keine eigenthümlichen Producte. FREMY. — 3. Färbt sich in Berührung mit *Vitriolöl* violett und ertheilt dem Vitriolöl selbst schwache violette Färbung. QUEVENNE. Löst sich in Vitriolöl mit rothbrauner, in weniger concentrirtem mit rother Farbe. ROCHLEDER u. SCHWARZ. — 4. Bildet mit *Salpetersäure* braunes Harz und rothe Dämpfe. FREMY. — 5. Bei längerem Erwärmen mit verdünnten Säuren scheint Sapogenin einige Veränderung zu erleiden. BOLLEY.

Verbindungen. Löst sich kaum in kochendem *Wasser.* FREMY. Quillt auch bei längerer Berührung mit Wasser nicht auf, aber löst sich etwas, so dass die Lösung die Metallsalze fällt. QUEVENNE.

Verbindet sich mit den *Basen,* ohne Wasser zu verlieren. Diese Verbindungen, FREMY's *Esculates*, werden durch Kohlensäure zerlegt. Die Verbindungen mit *Ammoniak*, *Kali* und *Natron* sind löslich in Wasser, erstarren beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung zur Gallerte, aber werden aus einem Gemisch von 1 Th. Wasser mit 2 Th. Weingeist in schönen perlglänzenden Blättchen erhalten. Sie enthalten 1 At. Basis auf 2 At. Sapogenin. FREMY. Mit Kalilauge neutralisirtes weingeistiges Sapogenin lässt beim Verdunsten amorphe, weisse, sehr bittere Masse, ohne alle Krystalle. QUEVENNE. Sapogenin bildet mit den Alkalien in Wasser lösliche, sehr bittere Verbindungen. ROCHLEDER u. SCHWARZ. Gallertartiges Sapogenin löst sich leicht in wässrigen Alkalien, aber getrocknetes selbst beim Kochen nur unvollständig. OVERBECK.

Mit *Baryt*, *Strontian* und *Kalk* bildet Sapogenin in Wasser und in Weingeist von 40° unlösliche, in wässrigem Weingeist lösliche Verbindungen. FREMY. Weingeistiges Sapogenin fällt Baryt und Kalksalze, nicht *salzsaure Magnesia.* QUEVENNE. Auch BOLLEY's Sapogenin fällt Barytsalze.

Mit *Blei* und *Kupferoxyd* bildet Sapogenin in Wasser unlösliche Verbindungen. FREMY. Weingeistiges Sapogenin fällt *Kupfervitriol*, *Bleizucker* und *Bleiessig*, *schwefelsaures Eisenoxydul* und *Eisenoxyd*, *salpetersaures Silberoxyd* und *Chlorplatin.* QUEVENNE. Aus Seifenwurzel oder aus *Senega* bereitetes Sapogenin fällt Bleizucker wenig, aber Bleiessig, Eisenoxyd-, Silberoxyd- und *Quecksilberoxydsalze.* BOLLEY. OVERBECK's Sapogenin fällt weingeistigen Bleizucker nicht.

Sapogenin löst sich sehr leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether.* FREMY. Es fällt aus wässriger *Gerbsäure* geringen Niederschlag. QUEVENNE.

Stammkern $C^{24}H^{28}$; *Sauerstoffkern* $C^{24}H^{20}O^{8}$?

Pikrolichenin.



$$C^{24}H^{20}O^{12} = C^{24}H^{20}O^{8},O^{4}?$$

ALMS (1832). *Ann. Pharm.* 1, 61.
GREGORY. *J. Pharm.* 21, 314.

A. Vogel jun. u. Wuth. *N. Jahrb. Pharm.* 8, 201; *N. Br. Arch.* 95, 67; *J. pr. Chem.* 72, 272.

Vorkommen. In *Variolaria amara.*

Darstellung. Man digerirt die Flechte mit rectificirtem Weingeist (bleibt derselbe zu lange damit in Berührung, so tritt Veränderung ein und man erhält amorphe braune Masse, Vogel u. Wuth), verdunstet den Auszug zum Syrup und überlässt der Ruhe. Die nach 14 Tagen abgeschiedenen Krystalle werden durch Waschen mit schwacher Pottaschelösung und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Alms. 1 Pfd. liefert 1 Lth. Pikrolichenin.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, starkglänzende Rhombenoctaeder. Schmilzt etwas über dem Schmelzpunct des Schwefels und erstarrt beim Erkalten zur durchsichtigen spröden Masse. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Spec. Gew. 1, 176. Geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Die Lösungen röthen Lackmus.

			Vogel u. Wuth. Mittel.
24 C	144	55,38	55,85
20 H	20	7,69	7,78
12 O	96	36,93	36,37
$C^{24}H^{20}O^{12}$	260	100,00	100,00

Nach Vogel u. Wuth vielleicht isomer mit Senegin.

Zersetzungen. 1. Wird Pikrolichenin beträchtlich über seinen Schmelzpunkt *erhitzt*, so zersetzt es sich unter Ausstossung weisser, die Athmungsorgane reizender Dämpfe und lässt lockere, glänzende Kohle. — 2. *Chlorwasser* färbt es schwefelgelb. — 3. Die Lösungen in *Ammoniak* und *Kalilauge* färben sich an der *Luft* roth; Säuren fällen daraus verändertes Pikrolichenin, das seine Bitterkeit grösstentheils oder vollständig verloren hat. Alms. Vergl. unten.

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem *Wasser*, wenig bei Siedhitze, ohne beim Erkalten niederzufallen. — Concentrirte *Salpetersäure* löst beim Sieden nur wenig, ohne Gasentwicklung oder Färbung. — *Vitriolöl* bildet mit Pikrolichenin farblose Lösung, die durch Wasser oder an feuchter Luft getrübt wird.

Mit *Ammoniak.* — Wässriges Ammoniak löst Pikrolichenin bei Luftabschluss zur anfangs farblosen, dann safrangelben Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit gelbe stark glänzende, durchsichtige, geschmacklose Krystallbüschel absetzen. Diese verwittern beim Trocknen, schmelzen bei 50° zum kirschrothen Harz, schwierig einzutrocknen, bei weiterem Erhitzen noch Ammoniak entwickelnd, fast nicht in Wasser, mit kirschrother Farbe in Ammoniak, Kali und Weingeist löslich. — Die Krystalle lösen sich wenig in Wasser, leicht in Ammoniak, Kali und Weingeist. Alms.

Löst sich sehr leicht in wässrigem *Kali* zur schäumenden Flüssigkeit, wenig in *kohlensaurem Kali.* Alms.

Löst sich leicht in *Schwefelkohlenstoff*, leicht in erwärmter *Essigsäure*, beim Erkalten krystallisirend, durch Wasser fällbar. —

Löst sich leicht in *Weingeist*, durch Wasser fällbar, leicht in *Aether* und *flüchtigen Oelen*, in *fetten Oelen* bei anhaltendem Sieden. Alms.

Stammkern $C^{24}H^{28}$; *Sauerstoffkern* $C^{24}H^{12}O^{16}$.

Physodin.

$C^{24}H^{12}O^{16}$?

Gerding. *N. Br. Arch.* 87, 1.

Vorkommen. In der *Parmelia physodes.*

Darstellung. Man macerirt die zerschnittene lufttrockne Flechte mehrere Tage mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und reinigt das zurückbleibende weisse Pulver durch Waschen mit Weingeist und wiederholtes Auflösen in kochendem absoluten Weingeist.

Eigenschaften. Weisse, lockere Masse, bei 120facher Vergrösserung deutliche, 4seitige, abgestumpfte Säulen, aus weingeistiger Lösung durch freiwilliges Verdunsten erhalten, durchsichtige, 2 ½ Linien lange Krystalle. Schmilzt bei 125 °. Neutral gegen Pflanzenfarben.

	a.			b.		Gerding. Mittel. Bei 100 °.
24 C	144	50,70	20 C	120	49,51	49,75
12 H	12	4,22	10 H	10	4,13	4,63
16 O	128	45,08	14 O	112	46,36	45,62
$C^{24}H^{12}O^{16}$	284	100,00	$C^{20}H^{10}O^{14}$	242	100,00	100,00

Gerding gelangt durch unrichtige Berechnung zu der Formel $C^{20}H^{11}O^{15}$, die 47,8 Proc. C, 4,4 H u. 47,8 O fordert. Diese zerlegt v. Weltzien in $C^{20}H^{8}O^{12}$ + 3 Aq. (*Verbind.* 523).

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich beim *Erhitzen* auf 125 ° in dunkelrosarothes Product, Gerding's Physodeïn, welches 51,08 Proc. C, 4,00 H u. 44,82 O enthält, nach Gerding $C^{20}H^{9}O^{13}$ und durch Wasserverlust aus dem Physodin entstanden ist. (Diese Formel fällt mit der des Physodins, diejenige $C^{24}H^{11}O^{15}$ verlangt 52,36 Proc. C, 4,00 H. Kk.) — 2. *Vitriolöl* löst Physodin mit violetter, dann tief rosenrother Farbe, worauf Wasser bläulich-violette Flocken fällt. — 3. Wird durch *Salpetersäure* unter Entwicklung von Salpetergas in Oxalsäure verwandelt.

Verbindungen. Verhält sich gegen *Wasser* wie Harz und benetzt sich (nicht ?) damit. Wird durch verdünnte *Säuren* nicht verändert.

Löst sich in warmem wässrigen *Ammoniak* leicht mit gelber Farbe. Die Lösung wird bei Luftzutritt röthlich. Den Ammoniakdämpfen ausgesetzt färbt sich Physodin chromgelb, dann bei Luftzutritt braunroth. — Löst sich in *kohlensaurem Ammoniak* wenig bei Mittelwärme, leicht beim Kochen, in *Kalilauge* augenblicklich mit gelber Farbe. Säuren fällen aus diesen Lösungen hellgelbe oder röthliche Flocken, *salzsaurer Baryt* fällt die kalische Lösung schmutzig gelb. — Wird in weingeistiger Lösung nicht gefällt durch *salzsauren Baryt*, aber durch *Bleizucker* blassgelb, löslich in Aetzlauge, durch *Kupfervitriol* blassgrün, durch *salpetersaures Silberoxyd* braunroth.

Löst sich nicht in *Weingeist* von 80 Proc., aber in kochendem absoluten. Löst sich nicht in *Aether* und *Essigsäure.*

Stammkern $C^{24}H^{30}$; *Sauerstoffkern* $C^{24}H^{24}O^6$.

Leucinsäure.



$$C^{24}H^{24}O^{12} = C^{24}H^{24}O^6, O^6.$$

Cahours. *Compt. rend.* 27, 268.
A. Strecker. *Ann. Pharm.* 68, 55; *Lehrbuch* 3. *Aufl.* 200.
Gössmann. *Ann. Pharm.* 91, 135.

$C^{24}H^{24}O^{12}$ nach Analogie mit der Milchsäure (V, 851), welche selbst aber nach den neueren Untersuchungen als $C^6H^6O^6$ anzusehen wäre. Kr.

1. Wässriges Leucin bildet beim Behandeln mit Oxydationsmitteln oder beim Stehen eine besondere Säure, vielleicht $C^{12}H^{12}O^6$. Cahours. — 2. Das in conc. Salpetersäure gelöste Leucin lässt beim Einleiten von Stickoxydgas Stickgas entweichen und bildet in Aether lösliche ölartige Leucinsäure. $2\ C^{12}NH^{13}O^4 - 2NH^3 + 4HO = C^{24}H^{24}O^{12}$. Strecker. — 3. In Natronlauge gelöstes Leucin bildet bei vorsichtigem Einleiten von nicht überschüssigem Chlorgas Leucinsäure, die man aus dem Gemisch, wie Benzoglycolsäure (VI, 49) aus der Hippursäure gewinnt. Gössmann.

Farblose Nadeln. Strecker. Löst sich schwer in *Wasser*. Bildet mit den *Basen* krystallisirbare Salze. Strecker. Ihr Barytsalz bildet Blättchen. Gössmann.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Strecker.

Anhang zu den Verbindungen, die 24 At. C enthalten.

Panaquilon.

S. Garriques. *Ann. Pharm.* 90, 231; *Pharm. Centr.* 1854, 721; *J. pr. Chem.* 63, 97.

Vorkommen. In der amerikanischen Ginsengwurzel von *Panax quinquefolius.*

Darstellung. Man entfernt aus dem kaltbereiteten wässrigen Aufguss der Wurzel durch Erhitzen das Albumin, verdunstet das Filtrat zum Syrup und fällt mit concentrirter Glaubersalzlösung. Der braune, klebende Niederschlag wird mit Glaubersalzlösung ausgewaschen und mit absolutem Weingeist behandelt, wo das Panaquilon in Lösung geht, nach dem Abdestilliren des Weingeists zurückbleibt und durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Thierkohle, Eindampfen und Wiederauflösen in absolutem Weingeist rein erhalten wird.

Eigenschaften. Amorphes, gelbes Pulver, von bittersüssem Geschmack. Stickstofffrei.

	a.			b.		Garriques. Mittel bei 100°.
24 C	144	46,00	40 C	240	45,98	45,94
25 H	25	7,98	42 H	42	8,04	8,05
18 O	144	46,02	30 O	240	45,98	46,01
$C^{24}H^{25}O^{18}$	313	100,00	$C^{40}H^{42}O^{30}$	522	100,00	100,00

a. nach Garriques.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* unter Zersetzung und *ver-*

brennt ohne Rückstand. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit schön purpurrother Farbe, worauf Wasser weisses Panacon fällt. *Salzsäure* und *Salpetersäure* bewirken beim Erwärmen dieselbe Umwandlung. Dabei wird Kohlensäure frei, aber kein Zucker gebildet. $C^{24}H^{25}O^{18} = C^{22}H^{19}O^{8} + 2\ CO^{2} + 6\ HO$. GARRIQUES.

Verbindungen. Panaquilon löst sich leicht in *Wasser.* Die Lösung wird nicht gefällt durch *Säuren*, *Einfach-Chlorquecksilber* oder *Zweifach-Chlorplatin*; sie wird durch *Alkalien* braun gefärbt.

Löst sich leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether.* Wird aus der wässrigen Lösung durch *Gerbsäure* gefällt.

Panacon.

GARRIQUES. *Ann. Pharm.* 90, 233; *J. pr. Chem.* 63, 97; *Pharm. Centr.* 1854, 321.

Bildung und Darstellung. Panaquilon zerfällt beim Auflösen in Vitriolöl, oder beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure in sich ausscheidendes Panacon, Kohlensäure und Wasser. $C^{24}H^{25}O^{18} = C^{22}H^{19}O^{8} + 2\ CO^{2} + 6\ HO$. GARRIQUES.

Eigenschaften. Weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, geschmackloses Pulver.

Berechnung nach GARRIQUES.			GARRIQUES.	
22 C	132	61,43	59,22	61,06
19 H	19	8,83	8,93	8,85
8 O	64	29,74	31,85	30,09
$C^{22}H^{19}O^{8}$	215	100,00	100,00	100,00

Vielleicht wird die nicht mit den Grundsätzen des Handbuchs übereinstimmende Formel durch Verdoppelung richtig. Kr.

Schmilzt beim *Erhitzen* und verbrennt mit Flamme. — Wird durch heisse concentrirte *Salpetersäure* in Oxalsäure verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*, in *Vitriolöl* mit Purpurfarbe, durch Wasser fällbar. — Wird durch *Alkalien* nicht verändert. — Löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether.*

Kohlehydrate oder zuckerartige Stoffe.

Sämmtliche hierher gehörige Stoffe lassen sich nicht mit Sicherheit in's System einreihen. Sie folgen hier in der Ordnung, dass die Verbindung, in welcher (abgesehen vom Krystallwasser) die Summe von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen durch die kleinste Zahl ausgedrückt wird, stets den Anfang macht. Auch für die von ihnen abgeleiteten Verbindungen (Mannitan, Xyloïdin, Zuckerschwefelsäure etc.) ist von der Aufstellung von Kernen Abstand genommen und folgen dieselben stets der ursprünglichen Verbindung unmittelbar. Auch nöthigte der bereits erfolgte Druck der Verbindungen, die 12 At. Kohlenstoff halten, dazu alle Kohlehydrate unter den Verbindungen mit 24 At. Kohlenstoff abzuhandeln, ohne dass damit über die Frage, ob ihr Atom 12 oder 24 At. C enthält, eine Ansicht abgegeben werden soll. Kr.

Kohlehydrate $C^{12}H^6O^6$.

Phloroglucin.

$C^{12}H^6O^6$ oder $C^{24}H^{12}O^{12}$.

Hlasiwetz. *Wien. Acad. Ber.* 17, 382; *J. pr. Chem.* 67, 105; Ausz. *Ann. Pharm.* 96, 118; *Chem. Gaz.* 1856, 81; *Lieb. Kopp Jahresber.* 1855, 700. — *Wien. Acad. Ber.* 36, 401; *Ann. Pharm.* 112, 96; *J. pr. Chem.* 78, 257; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 132; *Chim. pure* 2, 139; *Lieb. Kopp Jahresber.* 1859, 524.

Bildung. 1. Phloretin zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Phloretinsäure und Phloroglucin. — 2. Unter denselben Umständen zerfällt Quercetin in Quercetinsäure und Phloroglucin. $C^{46}H^{16}O^{20} + 2HO = C^{34}H^{12}O^{16} + C^{12}H^6O^6$.

Darstellung. 1. Vergl. VI, 661. Man löst das dort erhaltene Gemenge von Phloroglucin mit kohlensaurem Kali (aus welchem Weingeist kein Phloroglucin aufnimmt), dem durch Weingeist alles phloretinsaure Kali entzogen ist, in Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure in kleinem Ueberschuss hinzu, bringt die Masse im Wasserbade zur Trockne und kocht sie mit Weingeist (besser mit Aetherweingeist) vollständig aus. Man destillirt den Weingeist ab, und lässt den Rückstand krystallisiren, wo stark gefärbte Krystalle erhalten werden, von denen die Mutterlauge noch mehr liefert. Man löst diese in Wasser, vermischt mit Bleizuckerlösung (wodurch keine Fällung entsteht) und sättigt mit Hydrothion, wo das niederfallende Schwefelblei die Flüssigkeit fast ganz entfärbt, so dass die nun anschiessenden Krystalle nur noch gelblich erscheinen. Durch Umkrystallisiren aus Aether, dann noch aus Wasser werden sie farblos erhalten.

2. Man trägt Quercetin in die heisse conc. Lösung von 3 Th. Kalihydrat, dampft kochend ein und erhitzt den Rückstand weiter, so lange eine herausgenommene Probe durch Salzsäure noch flockig gefällt wird und bis die Probe beim Lösen in Wasser sich schnell dunkelroth färbt. Man löst sogleich in Wasser, neutralisirt die augenblicklich rothwerdende Lösung mit Salzsäure und filtrirt die nach einigem Stehen und dem Erkalten ausgeschiedenen Flocken

(Alphaquercetin und unzersetztes Quercetin) ab. Man verdunstet das Filtrat zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit Weingeist, destillirt von der braunen Tinctur den Weingeist ab, löst den Rückstand in Wasser und fügt Bleizuckerlösung hinzu, wodurch quercetinsaures Bleioxyd gefällt wird, während Phloroglucin gelöst bleibt. Letzteres wird aus dem Filtrat durch Entfernen des Blei's mit Hydrothion und rasches Verdunsten krystallisirt erhalten und durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle gereinigt.

Eigenschaften. Wird aus absolutem Aether in wasserfreien Krystallen erhalten. (Vergl. gewässertes Phloroglucin.) Süsser als gemeiner Zucker. Neutral. Luftbeständig bei Mittelwärme und bei 100°, schmilzt gegen 220°, sublimirt zum Theil ohne besonderen Geruch und erstarrt beim Erkalten.

Wasserfrei, bei 100°.			HLASIWETZ. Mittel. a.	b.
12 C	72	57,13	57,00	56,93
6 H	6	4,76	5,08	4,98
6 O	48	38,11	37,92	38,09
$C^{12}H^6O^6$	126	100,00	100,00	100,00

a. aus Phloretin, b, aus Quercetin dargestelltes Phloroglucin.

Zersetzungen. Ammoniakalisches Phloroglucin mit *Luft* geschüttelt wird rothbraun, später undurchsichtig. — Wird in conc. wässriger Lösung durch *Brom* in Tribromphloroglucin verwandelt, welches sich sogleich krystallisch ausscheidet. Dabei wird Wärme frei und heftiger zu Thränen reizender Geruch entwickelt. Färbt sich mit heisser *Salzsäure* rothgelb. — Löst sich in *Salpetersäure* mit brauner Farbe. — Reducirt *alkalische Kupferoxydlösung* wie Traubenzucker. — Reducirt *salpetersaures Quecksilberoxydul*, beim Erhitzen und besonders schnell auf Zusatz von Ammoniak auch *salpetersaures Silberoxyd*.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *A. Gewässertes Phloroglucin.* Harte Krystalle des 2- und 2-gliedrigen (rhombischen) Systems, bei langsamem Verdunsten von Linsengrösse, mit unregelmässigen Säulenflächen. Knirscht zwischen den Zähnen. Verwittert an warmer Luft, verliert im Vacuum, rascher bei 90° 22,25 bis 22,47 Proc. Krystallwasser (Rechnung 4 At. = 22,22 Proc.), sich in wasserfreies Phloroglucin verwandelnd.

Gewässert.			HLASIWETZ. Mittel.
12 C	72	44,44	44,45
10 H	10	6,18	6,29
10 O	80	49,38	49,26
$C^{12}H^6O^6 + 4$ Aq.	162	100,00	100,00

B. Wässriges. — Phloroglucin löst sich in Wasser, daraus als gewässertes Phloroglucin krystallisirend.

Es wird durch kalte *Salzsäure* nicht verändert. Wird durch *Metallsalze*, mit Ausnahme des *Bleiessigs* nicht gefällt. Es färbt sich mit *Eisenchlorid* tief violettroth, und erzeugt mit *Chlorkalklösung* rothgelbe, bald verschwindende Färbung.

Phloroglucin-Kali. — Die Lösung des Phloroglucins in wässrigem kohlensauren Kali zur Trockne verdunstet, lässt Rückstand, aus dem Weingeist und Aether kaum Phloroglucin aufnehmen, um so weniger, je wasserfreier sie sind. — Der weingeistige Auszug, welcher durch Auskochen des mit Kali zersetzten Phloretins erhalten wird, ist immer trübe und setzt nach einigen Stunden rothbraune Tropfen von Phloroglucin-Kali ab. HLASIWETZ (*Wien. Acad. Ber.* 24, 239).

Phloroglucin-Bleioxyd. Man fällt wässriges Phloroglucin mit ungenügender Menge Bleiessig, wäscht den weissen Niederschlag einige Male mit Wasser, presst ihn zwischen Papier und trocknet im Vacuum, endlich bei 100°. — Färbt sich beim Trocknen nicht roth.

			HLASIWETZ.
12 C	72	12,41	12,79
6 H	6	1,03	1,13
6 O	48	8,58	8,48
4 PbO	446	77,97	77,60
$C^{12}H^6O^6$, 4PbO	572	100,00	100,00

Phloroglucin löst sich in *Weingeist* und leichter noch in *Aether*.

Tribromphloroglucin.



$C^{12}Br^3H^3O^6$.

HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 17, 394.

Bildung. (VII, 529.)

Darstellung. Man tropft Brom in conc. wässriges Phloroglucin, so lange die Farbe des Broms noch verschwindet und bis die Flüssigkeit zum Krystallbrei erstarrt ist, den man auf dem Filter sammelt, mit kaltem Wasser abwäscht und aus kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt.

Eigenschaften. Vergl. Gewässertes Tribromphloroglucin. Dieses verliert bei 100° 12,92 Proc. Wasser (Rechnung 6 At. = 12,94) und zerfällt dann leicht zu Pulver.

	Getrocknet.		HLASIWETZ. Mittel.
12 C	72	19,83	20,03
3 Br	240	66,11	66,07
3 H	3	0,82	1,37
6 O	48	13,24	12,53
$C^{12}H^3Br^3O^6$	363	100,00	100,00

Scheint sich beim Kochen mit *Wasser* etwas zu zersetzen.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *A. Gewässertes Tribromphloroglucin.* — Krystallisirt aus Wasser in langen (meist bräunlichen) Nadeln, aus Weingeist in concentrisch vereinigten Säulen,

die an warmer Luft oder bei 100 ⁰ ihr Wasser verlieren und zu wasserfreiem Tribromphloroglucin werden.

	Krystalle.		Hlasiwetz. Mittel.
12 C	72	17,26	17,44
3 Br	240	57,31	57,25
9 H	9	2,15	2,27
12 O	96	23,28	23,04
$C^{12}H^{3}Br^{3}O^{6} + 6$ Aq.	417	100,00	100,00

B. Wässriges. — Tribromphloroglucin löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, in grösserer Menge in kochendem.

Wird durch *reine* und *kohlensaure Alkalien* mit brauner Farbe gelöst.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist.*

Kohlehydrate $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Stärkmehl.



$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$.

Kirchhoff (1811). *Schw.* 4, 112. — 14, 388; *Scher. N. Bl.* 1, 144.
Scherer. *Scher. N. Bl.* 1, 134.
Gehlen. *Schw.* 5, 32.
Vogel. *Schw.* 5, 80; *Gilb.* 42, 123. — *Gilb.* 64, 167.
Berzelius. *Ann. Chim.* 95, 82. — *Ann. Pharm.* 30, 89; *J. pr. Chem.* 17, 180; *Compt. rend.* 1839, 528; *Ann. Chim. Phys.* 70, 215.
Daniell. *Ann. Chim. Phys.* 10, 219.
Th. de Saussure. *Ann. Chim. Phys.* 2, 387. — 11, 379; *Schw.* 27, 301; *N. Tr.* 4, 2, 112. — *Bibl. univers.* 53, 260; Ausz. *J. Pharm.* 19, 578; *Schw.* 67, 188; *Pogg.* 32, 194.
Couverchel. *J. Pharm.* 7, 267.
Caventou. *Ann. Chim. Phys.* 31, 337; *N. Tr.* 13, 2, 89.
Raspail. *Ann. des Sc. nat.* 2. — *Ann. des Sc. d'observation* 3, 216.
Dubrunfaut. *Mém. de la Soc. centr. d'agricult.* 1823, 146.
Guibourt. *J. chim. méd.* 5, 96; *Br. Arch.* 31, 276; Ausz. *Ann. Chim. Phys.* 40, 183; *Schw.* 56, 78; *N. Tr.* 19, 2, 93.
Payen. *J. chim. méd.* 2, 237. — 9, 507 u. 569; *Ann. Chim. Phys.* 53, 82; Ausz. *Schw.* 69, 119. — *Inst.* 103, 135; Ausz. *Pogg.* 37, 154. — *Compt. rend.* 14, 533; *Ann. Pharm.* 30, 95; *J. pr. Chem.* 17, 185, — *Compt. rend.* 18, 240. — 23, 337. — 25, 147. — 48, 67; Ausz. *Chim. pure* 1, 233; *N. J. Pharm.* 35, 106; *Inst.* 1859, 20. — *Ann. Chim. Phys.* 61, 355. — *N. Ann. Sc. nat. Bot.* 10, 5 u. 65 u. 161; *Ann. Chim. Phys.* 65, 225; Ausz. *J. pr. Chem.* 14, 65.
Payen u. Persoz. *J. chim. méd.* 9, 582. — *Ann. Chim. Phys.* 56, 337; *J. pr. Chem.* 4, 288; Ausz. *Pogg.* 37, 128.
Chevreul. *Inst.* 62, 256; Ausz. *Pogg.* 32, 398.
Dumas. *Inst.* 10, 82; Ausz. *Pogg.* 37, 174. — *Traité de Chimie appliquée aux arts* 6, 81. — *Ann. des. Sc. natur.* 1839.
Biot u. Persoz. *Ann. Chim. Phys.* 52, 72; *Schw.* 68, 163; Ausz. *Pogg.* 32, 160; *Ann. Pharm.* 6, 209.
Guérin-Varry. *Ann. Chim. Phys.* 56, 225; *J. pr. Chem.* 3, 329; Ausz. *Ann. Pharm.* 13, 71; *Pogg.* 37, 118. — *Ann. Chim. Phys.* 57, 108. — *Ann. Chim. Phys.* 60, 32; Ausz. *Ann. Pharm.* 17, 26; *Pogg.* 37, 141. — *Ann. Chim. Phys.* 61, 66; *J. pr. Chem.* 7, 205.

Fritzsche. *Pogg.* 32, 128.
Mulder. *J. pr. Chem.* 15, 299.
Brunner. *Pogg.* 34, 319,
Poggendorff. *Pogg* 37, 114.
Jacquelain. *Ann. Chim. Phys.* 73, 167.
Mitscherlich. *Pogg.* 55, 221; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 27.
Biot. *N. Ann. Chim. Phys.* 11, 100; *Inst.* 3, 13.
Blondeau de Carolles. *Rev. scient.* 15, 69; Ausz. *J. pr. Chem.* 33, 439; *Ann. Pharm.* 52, 416.
v. Kalinowsky. *J. pr. Chem.* 35, 193.
Fehling. *Ann. Pharm.* 55, 13.
Schwarz. *Ann. Pharm.* 70, 55.
Balling. *Gährungschemie. Prag* 1845. 2, 11.
Schleiden. *Grundzüge der wissensch. Bot. Leipzig* 1849. 1, 176.
J. Dean. *Value of different kinds of praepared veget. food. Cambridge* 1854.
Béchamp. *Compt. rend.* 39, 653; *Inst.* 1854, 338; *J. pr. Chem.* 64, 38; *Pharm. Centrbl.* 1854, 863. — *Compt. rend.* 42, 1210; *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 458; Ausz. *Inst.* 1856, 234; *Ann. Pharm.* 100, 364; *J. pr. Chem.* 69, 447.
Nägeli. *Flora* 1856, Nro. 38—41; Ausz. *Pharm. Vierteljahrssch.* 6, 256. — *Die Stärkmehlkörner.* 1858.
Trécul. *Compt. rend.* 47, 685 u. 782; *Inst.* 1858, 358.
Nièpce u. Corvisart. *Compt. rend.* 49, 368; *Inst.* 1859, 287; Ausz. *Ann. Pharm.* 113, 112.

Insbesondere für Iodstärkmehl:

Colin u. Gaultier de Claubry. *Ann. Chim.* 90, 93; *Schw.* 13, 453; *Gilb.* 48, 298.
Stromeyer. *Gilb.* 49, 146.
Brugnatelli. *Ann. Chim. Phys.* 4, 384.
Giesecke. *Schw.* 43, 367.
Payen. *J. chim. méd.* 9, 573.
Lassaigne. *J. chim. méd.* 8, 513; — 9, 449; *Ann. Chim. Phys.* 53, 109; *Pogg.* 31, 624; *Schw.* 69, 85. — *J. chim. méd.* 9, 648 u. 705. — 14, 269.
Langlois. *J. Pharm.* 20, 576.
Jacquelain. *Ann. Chim. Phys.* 73, 196.
Pelletier. *Bull. Pharm.* 6, 288.
Blondlot. *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 225; *N. J. Pharm.* 28, 45.
Béchamp. *N. J. Pharm.* 27, 406; — 28, 303.
Pisani. *Compt. rend.* 43, 1118; *J. pr. Chem.* 70, 382.

Insbesondere für lösliches Stärkmehl:

Maschke. *J. pr. Chem.* 56, 409; *Pharm. Centrbl.* 1852, 609. — *J. pr. Chem.* 61, 1; *Pharm. Centrbl.* 1854, 337; *N. J. Pharm.* 25, 237.
Béchamp. Vergl. oben.

Stärke, Satzmehl, Kraftmehl, Amylum, Amidon, Matière amylacée. — Schon den Alten bekannt, besonders auf Kreta und in Aegypten aus Weizen dargestellt, wurde es nach Dioscorides von den Griechen $\alpha\mu\nu o\nu$ benannt, weil es sich ohne Mühlsteine gewinnen liess. Ist 1745 zuerst von Beccari aus Mehl abgeschieden.

Vorkommen. 1. Im Pflanzenreich sehr verbreitet. In wechselnder Menge fast in jeder bisher untersuchten Pflanze wenigstens vorübergehend vorkommend, findet es sich in einigen Pflanzenfamilien vorwiegend und in gewissen Pflanzenorganen oft in grössester Menge, namentlich im Eiweiss der Samen, (nicht in denen der Acotyledonen, Wahlenberg (*N. Gehl.* 8, 108), in den Kotyledonen des Embryo's, im Mark des Stammes und Stengels, in den Zwiebeln, Knollen, Rhizomen, Wurzeln, auch in der Rinde und im Splint der Bäume zur Winterszeit, zuweilen in den Blüthen. Es ist in den Pflanzenzellen eingeschlossen, und erfüllt diese oft ganz, oder ist darin in Körnchen zerstreut, steht aber

niemals mit der Zellenwandung in Verbindung, PAYEN (*Compt. rend.* 18, 240) (gegen TURPIN's Ansicht, wonach Stärkekörnchen mit ihrem Nabel (*Hilum*) an der Zellenwand befestigt sein sollen). — Stärkmehl kann in den Zellen aller Organe der meisten Pflanzen vorkommen, jedoch nicht in dem jüngsten, aus stickstoffhaltiger Materie und Cellulose bestehenden Zellgewebe, z. B. nicht in den Wurzelschwämmchen, den jüngsten Blattknospen- und Blüthengebilden, im Innern des unbefruchteten Ovariums, nicht in der Epidermis und den unter ihr zunächst liegenden Zellen, nicht in Gefäfsen und Intercellulargängen. PAYEN.

Die sommergrünen Holzpflanzen enthalten im Frühjahr vor dem Beginn der Vegetation körniges Stärkmehl, das mit Beginn der Saftthätigkeit von aussen nach innen fortschreitend gelöst wird. Es findet sich durch alle Theile des Stammes, sowohl unter als über der Erde vertheilt, in Parenchyn und Prosenchynzellen, am meisten im unterirdischen Holz, weniger im Stammholz, am wenigsten im Ast- und Zweigholz, aber bei *Fagus sylvatica* und *Carpinus betulus* vorzugsweise in den Markstrahlenzellen der jüngsten Triebe. Es fehlt fast völlig in den Nadelhölzern. HARTIG (*J. pr. Chem.* 5, 217). Vergl. auch WAHLENBERG (*N. Gehl.* 8, 108); ROBERT (*J. Pharm.* 4, 542), HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 16, 364).

Stärkmehl wurde unter anderm aufgefunden und theilweis untersucht: In einigen *Conferven*, MOHL, MEYER, in einigen, jedoch nicht in allen *Charen*, in den Stengeln der *Lycopodiaceen* (nicht in den Samen, SCHLEIDEN), im Zellgewebe des Stammes und der Aeste einiger *Rhizocarpeen*, in den Blattknospen von *Marchantia* und *Lanularia*, VOGEL (*Linnaea* 15, 59; *J. pr. Chem.* 25, 382), — In den Wurzeln von *Arctium Lappa*, *Atropa Belladonna*, *Polygonum Bistorta*, *Spiraea Filipendula*, *Scrophularia nodosa*, *Sambucus Ebulus* u. *nigra*, *Imperatoria Ostruthium*, *Bunium Bulbocastanum*, *Orobus tuberosus*, *Rumex-Arten*, *Hyoscyamus niger*, PARMENTIER; *Convolvulus Jalappa* u. *Turpethum*, *Rheum palmatum* u. *rhaponticum*, *Paeonia officinalis*, *Valeriana officinalis*, *Aristolochia Clematitis* u. *Serpentaria*, *Polypodium Filix mas*, *Geum urbanum*, *Alpinia Galanga*, *Fragaria vesca*, *Nymphaea alba*, *Brassica Napus*, *Laurus Sassafras*, *Apium Petroselinum*, *Urtica dioïca*, *Daucus Carota*, [nicht nach C. SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 83, 326), aber nach WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* 2, 122), *Tropaeolum majus* (nicht in der Wurzel, aber im Stengel, Blattstiel und Samen, HÜNEFELD), *Rumex*-Arten, *Malva sylvestris*, *Glycyrrhiza glabra*, *Cochlearia armoracia* (nicht in den Samen, HÜNEFELD), *Althaea officinalis*, *Ononis spinosa*, *Humulus Lupulus*, ROBERT (*J. Pharm.* 4, 542); von *Ascicpias Syrlaea* (nicht in der über der Erde wachsenden Pflanze), reichlich in Wurzeln von *Triglochin maritimum*, von *Plantago*-Arten, *Orchideen*, *Irideen*, *Ranunculaceen*, spärlich in *Rumex*-Arten, gar nicht in Wurzeln der *Syngenesisten* und *Tetradynamisten*, HÜNEFELD; von *Cephaëlis Ipecacuanha*, WILLIGK (*Wien. Acad. Ber.* 5, 190), *Bryonia alba*, PARMENTIER, RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 6, 35), *Cocculus palmatus*, *Pastinaca sativa*, PAYEN; von *Arum*-Arten, *Callodium succulentum*, *Jatropha*-Arten, RICORD MADIANNA (*J. Pharm.* 16, 313; *Schw.* 59, 247); von *Smilax Sassaparilla*, *Daucus Carota*, SCHLEIDEN. — In den Wurzelknollen von *Solanum tuberosum*; von *Orchideen*, *Aponogeton*, PAYEN; von *Ipomoea Batalas* u. *operculata*, BUCHNER (*Repert.* 31, 393), *Oxalis crenata*. PAYEN — In den Wurzelstöcken von *Maranta arundinacea* u. *indica*, *Canna*-Arten, PAYEN, FRITZSCHE, SCHLEIDEN, RICORD MADIANNA; *Zea Mais*, PAYEN, SCHLEIDEN; *Zingiberaceen* u. *Dioscoreen*, RICORD MADIANNA, SCHLEIDEN; *Hedychium*, FRITZSCHE; *Veratrum album*, *Acorus Calamus*, *Iris germanica*, ROBERT; *Curcuma angustifolia*, GUIBOURT; *Curcuma leucorrhiza*, *Carex arenaria*, *Anatherum Iwarancusa*, *Irideen*, *Lathraea squamaria*. SCHLEIDEN. — In Scheinknollen von *Ficaria verna*. SCHLEIDEN. — In den Zwiebeln von *Liliaceen*, *Colchiaceen*. FRITZSCHE, SCHLEIDEN. — Im Stengel von *Bernhardia dichotoma*, SCHLEIDEN; im Stamm von *Aesculus Hippocastanum*, *Carpinus Betulus*, *Populus*-, *Salix*- und *Tilia*-Arten, 5 bis 26 Proc. vom Holz betragend. HARTIG (Vergl. oben); im Stamm von

Cycadeen u. *Sagus*-Arten, PAYEN, GUIBOURT, SCHLEIDEN, *Cacteen*, PAYEN, *Bletia Tankerviliae*, *Dieffenbachia seguine*, SCHLEIDEN, *Arundo saccharifera*, *Phönix farinifera*. GUIBOURT. — In der Rinde von *Aylanthus glandulosa*, SCHLEIDEN, spärlich in der Rinde von *Pinus sylvestris*, *Populus nigra*, *Laurus Massoy*, *Geoffroya surinamensis* u. *jamaicensis*, *Drimys Winteri*. HÜNEFELD. — Im verdickten Scheidentheil der Blätter von *Marattia*. SCHLEIDEN. — Im Kraut von *Chenopodium ambrosioides*, *Achillea millefolium*, *Galeopsis officinalis*, *Teucrium marum*, *Atropa Belladonna*, *Calendula officinalis*. HÜNEFELD. — In den Blüthen (nicht in weifsen) von *Tropaeolum majus*, *Helianthus annuus*, *Oenothera grandiflora*, *Potentilla punica*, *Heliopsis*, *Tagetes erecta*. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 16, 87). — In unreifen Aepfeln und Birnen. DÖBEREINER. (*J. pr. Chem.* 28, 167.) — In den Samen der *Gramineen* (der Cerealien jedoch nur kurz vor und bei der Reife, HÜNEFELD), *Leguminosen*, *Chenopodeen*. *Amaranthaceen*, *Cariophylleen*, *Portulaceen*, TRÉCUL; von *Beta vulgaris*, PAYEN, *Momea americana*, *Laurus*, *Melia sempervirens*, RICORD, *Zea Mais*, *Oryza sativa*, PAYEN, LASSAIGNE (*J. chim. méd.* 22, 4), *Alpinaria Cardamomum*, SCHLEIDEN, *Castanea vesca* (*Bianche di Como* 37, 5, *B. di Orta* 38,02, *Val Travaglia* 23,0, *Valtellina* 23,3 Proc.) ALBINI (*Wien. Acad. Ber.* 13, 502), *Aesculus Hippocastanum*, FLANDIN, BELLOC, *Theobroma Cacao*, LAMPADIUS, BUCHNER (*Repert.* 68, 166); nicht in Samen von *Theobroma Cacao*, DELCHER u. CHEVALLIER (*J. chim. méd.* 14, 467), HERZOG (*N. Br. Arch.* 96, 216), in einigen Sorten. BLEY (a. a. O.). In der Tréhala, dem Exsudat einer wahrscheinlich aus Syrien stammenden *Echinops*-Art zu 66,54 Proc. neben Tréhalose und Gummi. GUIBOURT (*Compt. rend.* 46, 1213).

Stärkmehl bildet sich in den Pflanzen nur bei überflüssiger Nahrung und wird bei später eintretendem Mangel derselben wieder gelöst und verbraucht, PAYEN; es bildet sich wahrscheinlich aus Pflanzenschleim. SCHLEIDEN. Vor dem Auftreten des Stärkmehls in den Zellen sind diese mit einer körnigen oder homogenen Masse (Protoplasma) gefüllt, deren Entwicklung hinter der der Zelle zurückbleibt, die sich daher in einer verschieden dicken Schicht im Innern der Zelle verbreitet, den etwa schon vorhandenen Zellenkern einhüllt, indem sie sich zuweilen fadenförmig auf der Oberfläche desselben ausbreitet; am häufigsten bildet sich das Stärkmehl in diesem Protoplasma, seltener auf der Oberfläche oder im Innern des Zellenkerns (*nucleus*). TRÉCUL (*Compt. rend.* 47, 782).

Ueber den Stärkmehlgehalt verschiedener Pflanzentheile nach KROCKER (*Ann. Pharm.* 58, 212) vergl. VIII, 672.

2. Im Thierreich. In Milz, Leber, Nieren, Schleimhaut, Blase, Gehirn in wechselnden Mengen, bisweilen im Bronchial- und Blasenschleim, Harn, in Krebs- und Tuberkeln-Exsudaten, CARTER (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 358; *Chim. pure* 1, 475). — Stärkmehlartige Substanz findet sich in den Epithelialzellen der Amnios- und Placenta-Membranen, den Epidermiszellen der Haut, des Gaumsegels, der Zunge, im Epithelium des Magens, Dünn- und Dickdarms, ROUGET (*Compt. rend.* 48, 792; *Chim. pure* 1, 395). Nach DOBSON im Secret von *Psylla*, einem auf den Blättern von *Eucalyptus* lebenden Insect. TRÉCUL (*Compt. rend.* 47, 688).

Ueber das dem Stärkmehl nahestehende thierische Amyloïd vergl. VIII, Zoochemie 75; KEKULÉ's und PAULITZKY's neuere Beobachtungen (*Schmidt's medic. Jahrb.* 103, 7 und 10); — über das (nicht isolirte) vegetabilische Amyloïd VOGEL u. SCHLEIDEN (*Pogg.* 46, 327). — Das von PROUST (*Ann. Chim. Phys.* 5, 339) und BIZIO im Gerstenkorn und im Mais gefundene Hordeïn oder Ceradin ist nach BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 35, 159) und GUIBOURT (*J. chim. méd.* 5, 158; *Schw.* 56, 119) ein Gemenge von Holzfaser, Stärkmehl und stickstoffhaltiger Substanz.

Darstellung. 1. *Aus Weizen.* — *Weizenstärkmehl*, *Weizenstärke*, *Amidam*; *Amidone*. — In kaltem Wasser eingeweichter Weizen wird unter Mühlsteinen, oder Walzen, oder in Säcken unter Wasser so lange ausgepresst, als milchiges Wasser abläuft. Bei ruhigem

Stehen scheidet sich aus diesem kleberhaltiges Stärkmehl ab, dessen Kleber jedoch grösstentheils in der darüber stehenden, mit der Zeit sauer werdenden Flüssigkeit (dem Sauerwasser) sich löst, worauf das Stärkmehl nach dem Abgiessen der letzteren, öfterem Anrühren mit frischem Wasser und Absitzen fast rein erhalten und in geeigneten Trockenstuben getrocknet wird. — Man mengt geschrotenes Weizenmehl mit 4—5 Maass Wasser und $^1/_8$—$^1/_{10}$ Maass bei früheren Operationen gewonnenem Sauerwasser, leitet so eine Gährung des Gemenges ein, die je nach der Temperatur 2—4 Wochen dauert und die man unterbricht, wenn die stickstoffhaltigen Stoffe zersetzt und gelöst sind. Der nach beendigter Gährung bleibende Bodensatz von Stärkmehl wird nach wiederholtem Waschen mit Wasser und Sieben in Trockenstuben getrocknet. — Kleber lässt sich dem Stärkmehl durch kalte verdünnte Kalilauge, Kirchhoff, durch destillirten Essig entziehen, Saussure, Spuren von Fett und andere Stoffe durch längeres Behandeln mit kaltem Wasser, Weingeist und Aether.

2. *Aus Kartoffeln.* — *Kartoffelstärkmehl, Fécule,* — Unter fortwährendem Zufluss von kaltem Wasser werden gewaschene und geriebene Kartoffeln auf Sieben ausgewaschen, die durchlaufenden milchigen Flüssigkeiten zuerst einige Minuten zum Absitzen schwerer und dichter Verunreinigungen in Kufen hingestellt, darauf in andern Kufen 3—4 Stunden der Ruhe überlassen. Das unter einer klaren Flüssigkeit abgeschiedene Stärkmehl wird nach dem Anrühren mit Wasser durch Haarsiebe gegossen, nach dem Absitzen wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und zunächst auf Gypsplatten, dann in Trockenstuben getrocknet. — Man reinigt durch aufeinanderfolgendes Waschen mit folgenden Flüssigkeiten: 1. mit kaltem Weingeist, 2. Wasser, 3. Wasser, das 0,002 Proc. Salzsäure hält, 4. Wasser, 5. Wasser, das 0,0005 Proc. Kali hält, 6. Wasser. Payen. So bleibt das Stärkmehl salzsäurehaltig. Jacquelain. Gerhardt (*Traité* 2,486) reinigt durch Auskochen mit Weingeist, der 0,1 Proc. Kalihydrat hält, dann durch Waschen mit reinem Weingeist und Wasser.

3. *Aus Wurzelsprossen der Maranta indica u. arundinacea.* — *Amerikanisches Stärkmehl, Arrow-root.* — Wie 2.

4. *Aus Wurzeln der Janipha Manihot.* — *Tapiokka* — Man presst die gewaschenen und zerriebenen Wurzeln unter Wasser in Säcken aus; das aus der milchigen Flüssigkeit sich abscheidende Stärkmehl ist *mehlige Tapiokka,* diese auf heissen Platten getrocknet *körnige Tapiokka;* der beim Auswaschen und Pressen zurückbleibende Theil des Breies 1—2 Zoll hoch auf Eisenplatten ausgebreitet und scharf getrocknet zu Kuchen geformt liefert *Cassavabrod,* dieses gepulvert *Manjokmehl* und wieder bis zum Aufblähen auf heissen Platten erhitzt *Mandiokka.* Sureau (*J. Pharm.* 20, 622).

5. *Aus Stämmen mehrerer Sagus- u. Cycas-Arten* — *Sago.* — Man wäscht aus dem Mark der Stämme unter Wasserzufluſs auf Sieben das Stärkmehl aus, bringt es nach dem Absitzen und Waschen auf Tücher oder Matten, reibt es halbtrocken durch Metallsiebe und lässt es so gekörnt in eigenen Oefen bei etwa 60° trocknen.

6. *Aus Reis.* — Man behandelt Reis mit schwacher wässriger Natronlauge, welche stickstoffhaltige Bestandtheile löst und reines Stärkmehl zurücklässt, Lassaigne (*J. chim. méd.* 22, 4), darauf zur leichten Trennnung des Stärkmehls vom Kleber mit einer Lösung von Borax, Weinstein oder einem andern Salze. Colmann (*Rep. of pat. invent.* 38, 178).

7. *Aus Rosskastanien.* — Wie 2; nur wäscht man das gewonnene Stärkmehl noch gut mit wässrigem kohlensaurem Natron zur Entziehung eines

bittern Stoffs, FLANDIN (*Compt. rend.* 27, 349), oder nur mit Wasser, wie Kartoffelstärkmehl. BELLOC (*Compt. rend.* 28, 83).

Eigenschaften. Weisses, glänzendes, zart anzufühlendes, zwischen den Fingern und Zähnen knirschendes Pulver, welches seltener aus formlosen Massen, häufiger aus unter dem Mikroskop erkennbaren Körnchen besteht. — Diese Körnchen von verschiednem Durchmesser ($^1/_{30}$ bis $^1/_{600}$ Linie, FRITZSCHE, 185 bis 2 Millmtr., PAYEN) und verschiedner Form, PAYEN (meistens eiförmiger, FRITZSCHE, SCHLEIDEN), besitzen in der Regel einen kleinen, excentrisch liegenden Kern (FRITZSCHE's Kern, SCHLEIDEN's Centralhöhle), der von concentrisch über einander gelagerten Schichten umschlossen ist. FRITZSCHE, PAYEN, SCHLEIDEN. Diese vermehren sich durch auf einander folgende Ablagerung neuer Schichten auf die alten, SCHLEIDEN, so dass jede innere Schicht jünger als die umhüllende und weniger dicht vereinigt ist, PAYEN, und da die Schichten meistens verschieden dick sind, so bedingen sie allmählich eine Formänderung des ursprünglich kugeligen Kerns. SCHLEIDEN. — Nach MASCHKE erscheinen die Stärkmehlkörner als 3—6 in einander geschachtelte Bläschen mit hellen und dunkeln Ringen; die hellen sollen von unlöslichem, die dunkeln von löslichem Stärkmehl gebildet sein und die centrale Höhlung des inhaltslosen oder mit Amylonflüssigkeit erfüllten innersten Bläschens umschliessen.

1. *Formloses Stärkmehl* in dem Eiweiss von *Cardamomum*, in der Jamaica-Sassaparillwurzel, im Wurzelstock von *Carex arenaria*, SCHLEIDEN, aufgelöst in den Epidermiszellen von *Gagea lutea* und verschiedenen *Ornithogalum*-Arten, SANIO u. SCHUNK; nur theilweis körnig in der Wurzel von *Aristolochia*. TRÉCUL.

2. *Einfache Stärkekörner.* — a. *Rundlich.* Mit scheinbar fehlendem Kern überall in der Pflanzenwelt; mit kleinem runden Kern und deutlicher Schichtenbildung, sehr plump im Mark der *Cycadeen*, eiförmig in den Kartoffeln, im Wurzelstock von *Maranta*, *Canna* u. a., muschelförmig in den grössern *Liliaceen*; mit undeutlicher oder fehlender Schichtenbildung abgerundet vieleckig im Mais, scharfkantig vieleckig im Reis; mit länglichem Kern rundlich oder eiförmig, getrocknet in den innern Schichten einen sternförmigen Riss zeigend, in den Leguminosen; hohl, scheinbar becherförmig im Wurzelstock von *Iris florentina* und verwandten Arten. — b. *Flachgedrückt linsenförmig.* Mit und ohne Schichtenbildung, mit centralem oder excentrischem, bald rundlichem, oder länglichem oder sternförmig aufgerissenem Kern in den Getreidearten. — c. *Platt scheibenförmig.* Mit deutlichen Schichten bei den *Zingiberaceen.* — d. *Stabförmig.* Mit länglichem Kern im Milchsaft einheimischer und einiger tropischen *Euphorbiaceen.* — e. *Völlig unregelmässig.* Im Milchsaft vieler tropischen *Euphorbiaceen.* SCHLEIDEN.

3. *Zusammengesetzte Körner.* — a. *Einzelne Körner in der Zusammensetzung ohne deutlichen Kern.* Zu 2, 3 oder 4 nach einfachsten Typen zusammengesetzt bei den *Marantaceen* (*Arrowroot*), *Marattia*, in der Wurzel von *Bryonia;* zu 2—6 meist regelmässig zusammengesetzt in der Wurzelrinde der *Sassaparilla.* — b. *Einzelne Körner in der Zusammensetzung mit deutlichem Kern.* Bei gleicher Grösse zu 2—4 vereinigt, mit kleinem rundlichen Kern in der Wurzel von *Janipha Manihot*, mit grossem, zierlich sternförmig zerrissenem Kern in *Colchicum*-Zwiebeln; aus 2—4 hohlen, scheinbar becherförmigen Körnern zusammengesetzt in der Wurzel von *Anatherum Iwarancusa*, aus 2—12 Körnern zu unregelmässigen Gruppen zusammengesetzt in den Wurzelknollen von *Arum maculatum.* — c. *Um ein grosses Korn vereinigte kleine Körner.* Bei Sagoarten. SCHLEIDEN.

Ueber die Structur der Stärkmehlkörner im *Arrowroot*, in der *Dioscorea alata*, im *Helianthus tuberosus*, in der Batate, Kartoffel und den *Orchideen* vergl. PAYEN (*J. chim. méd.* 2, 237), im Weizen, *Arrowroot*, *Jatropha*, Sago, in den *Orchideen* GUIBOURT (*J. chim. méd.* 5, 96), in der *Bryonia* RIEGEL (*Jahrb. Pharm.* 6, 35), im Reis LASSAIGNE (*J. chim. méd.* 22, 4), in *Anemone nemorosa*, *Arum maculatum* ENZ (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 5,

97), in verschiedenen Pflanzen SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 25, 89 u. 175), FIELD (*Pharm. J. Trans.* 14, 253), GRUNDY (*Pharm. J. Trans.* 14, 446), NÄGELI (*Ueber d. Stärkmehlkörner* 1858), in der *Tréhala* GUIBOURT (*Compt. rend.* 46, 1215). — Ueber Structur der Stärkmehlkörner in Milz und Leber vergl. CARTER (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 358; *Chim. pure* 1, 475). — Ueber die Erscheinungen am Stärkmehlkorn beim Beobachten unter dem Mikroskop im polarisirten Licht mittelst eines Doppelspaths vergl. BIOT (*Compt. rend.* 5, 905; 18, 795. — *N. Ann. Chim. Phys.* 11, 100).

Durchmesser verschiedener Stärkmehlkörner nach PAYEN (*N. Ann. Sc. nat. Botan.* 10, 65):

	Millimeter.
Von Kartoffeln von Rohan	0,185
Columbowurzeln	0,180
Wurzelstöcken der *Canna gigantea*	0,175
„ „ „ *discolor*	0,150
„ „ *Maranta arund.* (*Arrowroot*)	0,140
Verschiedenen Kartoffeln	0,140
Lilienzwiebeln	0,115
Knollen der *Oxalis crenata*	0,100
Stamm der *Echinocactus erinaceus*	0,075
Sago	0,070
Grossen Bohnen	0,075
Linsen	0,067
Schminkbohnen (*Graines de haricots*)	0,063
Grossen Erbsen	0,050
Getreide (*Bléblanc*) Frucht	0,050
Unverändertem Mark der *Cycadeen*	0,045
Hyacinthenzwiebeln	0,045
Batatenknollen	0,045
Knollen der *Orchis latifolia* u. *bifolia*	0,045
Mais	0,030
Sorghumfrucht	0,030
Stamm des *Cactus peruvianus*	0,030
Samen der *Najas major*	0,030
Stamm von *Cactus pereskia grandiflora*	0,0225
Samen des *Aponogeton distachyum*	0,0225
Stamm von *Ginkgo biloba*	0,022
„ „ *Cactus brasiliensis*	0,020
Frucht von *Panicum italicum*	0,016
Halb entwickelten Samen der *Najas major*	0,016
Pollen der *Globba nutans*	0,015
Stamm von *Echinocactus erinaceus*	0,012
Pollen der *Rupia maritima*	0,011
Stamm von *Opuntia tuna* u. *Ficus indica*	0,010
„ „ „ *curassavica*	0,010
Frucht von *Panicum miliaceum*	0,010
Stamm von *Mammillaria discolor*	0,008
Rinde von *Aglanthus glandulosa*	0,008
Stamm von *Cactus serpentinus*	0,0075
Pastinakwurzeln	0,0075
Pollen der *Najas major*	0,0075
Stamm von *Cactus monstruosus*	0,006
Runkelrübensamen	0,004
Samen von *Chenopodium quinoa*	0,002

Spec. Gew. des Stärkmehls 1,505 bei 19°,7. PAYEN. — Die Verschiedenheit des spec. Gew. ist bedingt durch verschiedenen Bau der Stärkmehlkörner. PAYEN u. CHEVALLIER (*J. Pharm.* 9, 187). — Geschmack- und geruchlos. Stärkmehl von Kartoffeln riecht eigenthümlich wegen Gehalt an

flüchtigem Oel. PAYEN (*Compt. rend.* 23, 489). — Neutral. GUÉRIN-VARRY. (Kartoffelstärkmehl bläut rothe Pflanzenfarben. PAYEN.)

Kartoffelstärkmehl.

			GUÉRIN-VARRY.	BERZELIUS.	MULDER.	BRUNNER.	BLONDEAU.	PAYEN.		JACQUELAIN.
			Bei 100°	Bei 100°	Bei 100°		Im Vac.	Bei 100°	Bei 140°	
24 C	144	44,44	43,64	44,25	43,86	44,10	40,05	43,18	45,03	44,17
20 H	20	6,17	6,26	6,67	6,28	6,47	6,53	6,10	6,37	6,37
20 O	160	49,39	50,10	49,08	49,86	49,43	53,42	50,72	48,60	49,46
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Weizenstärkmehl.

	G. LUSS. u. TH.	PROUT.			FR. MARCET.	DEAN.
	Bei 100°.	Lufttrocken.	Bei 100°.	Bei 160°.	Bei 100°.	Bei 100°.
C	43,55	37,50	42,80	44,00	43,70	44,04
H	6,77	6,94	6,35	6,20	6,70	6,53
O	49,68	55,56	50,85	49,80	49,60	49,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Arrowroot.

	PROUT.		PAYEN.			DEAN.
	Lufttrocken.	Bei 100°.	Bei 80°.	Bei 100°.	Bei 140°.	Bei 100°.
C	36,40	44,40	42,89	43,69	43,96	43,35
H	7,07	6,18	6,35	6,25	6,10	6,40
O	56,53	49,42	50,76	50,06	49,94	50,25
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Mais.	Tapiokka.	Sago.	Bohnenstärkmehl.		Aus Pastinakwurzel.		
DEAN.	DEAN.	DEAN.	PAYEN.		PAYEN.		
Bei 100°.	Bei 100°.	Bei 100°.	Bei 80°.	Bei 100°.	Bei 80°.	Im Vac.	Bei 100°.
43,73	43,70	43,58	42,55	43,76	42,93	44,34	43,80
6,59	6,49	6,31	6,12	6,00	6,50	6,30	6,39
49,68	49,81	50,11	51,33	50,24	51,57	49,36	49,81
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Frühere Formeln für Stärkmehl: nach BERZELIUS $C^{14}H^{13}O^{12}$, PROUT $C^{20}H^{17}O^{17}$, GUÉRIN-VARRY $C^{17}H^{10}O^{10}$; spätere Formel nach MULDER $C^{12}H^{10}O^{10}$, nach PAYEN $C^{12}H^{10}O^{9},HO$. — Die von LEEUWENHOEK bereits 1716 ausgesprochene Ansicht über die Verschiedenheit der Hüllen des Stärkmehlkorns und des von ihnen eingeschlossenen Inhaltes bestätigte RASPAIL (*N. Syst. de Chim. org.* 1833), welcher aber den Inhalt der Hüllen von diesen chemisch verschieden und für identisch mit arabischem Gummi hielt; GUIBOURT (*J chim. méd.* 5, 96) erklärte sowohl Hülle als Inhalt für chemisch gleiche, nur in ihrer Aggregation verschiedene Stoffe, nannte den von RASPAIL Gummi genannten Inhalt der Hüllen *fécule soluble* und hielt ihn mit dem von SAUSSURE (*Ann. Chim. Phys.* 11, 385) *Amidin*, von CAVENTOU (*Ann. Chim. Phys.* 31, 337), *Amidon modifié* genannten Stoff identisch, welcher sich nach diesen beim Kochen des Stärkmehls mit Wasser, oder beim Erhitzen ohne Wasser über 100° bilden sollte. Auf Grund seines Verhaltens zu Wasser glaubte jedoch

GUÉRIN-VARRY das Stärkmehl als aus 3 verschiedenen Bestandtheilen bestehend ansehen zu müssen und nannte den in kaltem Wasser löslichen Bestandtheil *Amidine*, den in kaltem und siedendem Wasser unlöslichen (die Hülle) *Amidine tégumentaire*, und den für sich in kaltem Wasser unlöslichen, aber durch das Amidine darin löslich gemachten, *Amidine soluble;* nach ihm besteht Stärkmehl aus 2,96 Proc. *Amidine tégumentaire*, 38,38 *Amidine soluble* und 58,68 *Amidine;* die Zusammensetzung des *Amidine tégumentaire* und die des *Amidine soluble* entspricht der Formel $C^7H^5O^4$, die des *Amidine* der Formel $C^{10}H^5O^6$ und soll demnach Stärkmehl (*Amidone*) aus *Amidine* und *Amidine soluble* bestehend und nach der Formel $C^{17}H^{10}O^{10} = C^{10}H^5O^6 + C^7H^5O^4$ zusammengesetzt sein. — PAYEN u. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 337) halten das Stärkmehl (*Amidone*) mit Ausnahme der 0,4—0,5 Proc. betragenden Hüllen seiner Körnchen für einfach, und GUÉRIN-VARRY's *Amidine* für theilweis zersetztes Amidon, sein *Amidine soluble* für Amidon im freien Zustande, sein *Amidine tégumentaire* für Amidon mit Hüllen. PAYEN (*N. Ann. Sc. nat. Bot.* 10, 201) erkennt keine chemische Verschiedenheit zwischen Hülle und Inhalt des Stärkmehlkorns an, und erklärt das verschiedene Verhalten zwischen äusserer und innerer Schichte gegen gewisse Lösungsmittel aus einem Gehalt der ersteren an Eiweiss, fixem und flüchtigem Oel, Kalksalzen und andern Stoffen. Nach ROUSSEAU (*Pogg.* 32, 201) enthält Weizenstärkmehl 0,005—0,006 Proc., Kartoffelstärkmehl nur 0,001 Proc. weisses, in Weingeist leicht lösliches Talg, nach GUÉRIN-VARRY nur Chlorophyll und Wachs, aber kein flüchtiges Oel (Kartoffelfuselöl), wie es PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 53, 82; *J. chim. méd.* 9, 507) früher in den Hüllen fertig gebildet annahm. Vergl. DUBRUNFAUT u. BEUDANT. — Nach BLONDEAU DE CAROLLES sind alle Schichten des Stärkmehlkorns chemisch gleich, nur verschieden dicht, nach MELSENS (*Inst.* 1857, 161) besteht das Stärkmehl wahrscheinlich aus einer stickstoffhaltigen (DEAN fand bei den angeführten Analysen verschiedener Stärkmehlarten 0,10—0,25 Proc. Stickstoff) und einer der Holzfaser nahestehenden Substanz, die eigentliches Stärkmehl eingeschlossen enthalte, nach NÄGELI aus zwei verschiedenen Verbindungen, welche eine Art Diffusion bilden und von denen er die in Speichel lösliche *Granulose* nennt und die zurückbleibende als *Holzfaser* ansieht; letztere ist nach MOHL (*Bot. Zeit.* 1859, 225 u. 233), der überhaupt am Vorkommen der Holzfaser im Stärkekorn zweifelt, keine *Holzfaser.*

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* auf 160° für sich geht Stärkmehl (nach MASCHKE zuerst in die in heissem Wasser lösliche Modification), dann in Dextrin über. VAUQUELIN u. A.

Es färbt sich bei steigender Temperatur unter Aufblähen, gibt beim Umrühren eine geschmolzene Masse, die bei 220—230° neben wenig unverändertem und verbranntem Stärkmehl hauptsächlich Pyrodextrin hält. GÉLIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 388). Bei 100° getrocknetes Stärkmehl bleibt bei 160° unverändert, aber wird durch ½stündiges Erhitzen auf 200°, ebenso wie nicht trocknes Stärkmehl schon bei 160°, ohne merklichen Gewichtsverlust braungelb, grösstentheils in Wasser löslich und erhöht sein spec. Gew. auf 1,555. Bei einstündigem Erhitzen von lufttrocknem Stärkmehl im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, ebenso beim Erhitzen an der Luft auf 205—215° verwandelt sich Stärkmehl in eine durchsichtige geschmolzene Masse und wird, wenn auf diese Weise das Maximum der Löslichkeit des Stärkmehls in Wasser erreicht ist, völlig zu Dextrin. PAYEN.

Erhitzt man lufttrocknes Kartoffelstärkmehl im zugeschmolzenen Rohr einen Tag im Wasserbade, so zeigt sich dasselbe äusserlich unverändert, aber bildet beim Kochen mit Wasser keinen Kleister und scheidet beim Stehen

dieser Lösung das Ungelöste bald ab. Versetzt man die filtrirte Lösung mit gleich viel Weingeist von 0,833 spec. Gew., sammelt den nach einigen Stunden gebildeten Absatz, so stellt derselbe nach dem Abtröpfeln des Weingeists (also im noch feuchten Zustande, Kr.) Maschke's lösliche Stärke dar, eine weisse, salbenartige, klebrige Masse, die sich in kaltem Wasser mit Leichtigkeit, in verdünntem Weingeist ebenfalls löst. — Auf Glasplatten ausgestrichen und zum Verdunsten des Weingeists einige Stunden hingestellt, zieht sich dieselbe durch Austreten von Feuchtigkeit zusammen, gleicht dann (als weisse, feuchte, etwas elastische, aber nicht klebende Masse) dem geronnenen Eiweiss und hat damit (oder bei vollständigem Austrocknen, wo sie als hartes durchsichtiges gelbes Gummi erscheint) ihre Löslichkeit in kaltem Wasser verloren, aber löst sich noch beim Kochen damit. Maschke. Lufttrocknes Stärkmehl bildet bei halbstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 210—214° dasselbe lösliche Stärkmehl und Dextrin, bei 150° getrocknetes Stärkmehl unter denselben Umständen fast nur Dextrin. Maschke.

Bei 100° getrocknetes Weizenstärkmehl verliert bei 150—176° in 6 Stunden 2,3 Proc. an Gewicht und wird blassgelb, Arrowroot wird dabei dunkler gelb und verliert 1,38 Proc. Prout. — Etwas über 100° färbt sich Stärkmehl röthlich, riecht nach gebranntem Brod und ist in Saussure's Amidin verwandelt. Caventou. Erhitzt man es auf heissen Eisenplatten und befeuchtet mit Wasser, so erscheint unter dem Mikroskop jedes seiner Körnchen in Bewegung und zieht einen aus ihm hervortretenden Streif einer in Wasser löslichen Substanz nach sich, Raspail, die jedoch der schon veränderte Inhalt der Körnchen ist. Poggendorff (*Pogg.* 37, 116).

2. Bei der *trocknen Destillation* liefert Stärkmehl Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, Wasser, Essigsäure und brenzliches Oel und lässt aufgeblähte Kohle.

3. Im *offenen Feuer* erweichend und aufschwellend schwärzt es sich unter Entwicklung stechender Dämpfe und verbrennt zuletzt mit heller Flamme.

4. Wird durch *Sauerstoff* langsam, durch *ozonisirte Luft* schneller oxydirt unter Bildung von wenig Kohlensäure. Die Zersetzung erfolgt auch bei Lichtabschluss, selbst unter 0°, auch beim Einwirken von atmosphärischer Luft. Karsten. (*Berl. Acad. Ber. Jan.* 1850; Ausz. *J. pr. Chem.* 79, 226) — Stärkmehl bleibt in *Ozon* unverändert, Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 110, 103; *J. pr. Chem.* 77, 407); nimmt aber einen Aepfelgeruch an. Schönbein. — Liefert beim Destilliren mit *Braunstein, Schwefelsäure und Wasser* Kohlensäure, wässrige Ameisensäure, Wöhler, C. G. Gmelin, und Furfurol. Vergl. IV, 227 und V, 467.

5. Wird beim Erhitzen mit *Wasser* zunächst unter Aufquellen seiner Körnchen in Kleister (s. Verbindungen) verwandelt, der bei längerem Erhitzen im Wasserbade in lösliches Stärkmehl und wenig Dextrin übergeht, Maschke, der bei 150° Mitscherlich (*Pogg.* 55, 221), 160° Jacquelain, überhaupt bei längerem Kochen, Payen, ganz in Dextrin, zuletzt in Zucker, Jacquelain, übergeht. — Stärkmehl mit luftfreiem Wasser bei Luftabschluss und 16° übergossen bleibt 4 Monate lang unverändert, aber säuert bei Luftzutritt das Wasser und nimmt eigenthümlichen Geruch an, Guérin-Varry; es entwickelt 2 Tage mit Wasser von 45° in Berührung Kohlensäure und Essigsäure, Edwards u. Colin; reines Stärkmehl entwickelt nichts, käufliches nur Kohlensäure. Guerin-Varry. — Nach Caventou's Annahme wird Stärkmehl durch kochendes oder Wasser von 60—70° zum Theil in lösliches Amidin verwandelt und geht nach anhaltendem Kochen in Stärkegummi über.

Nach GUERIN-VARRY lässt es bei $^1/_4$—1stündigem Kochen mit 100—200 Th. Wasser *Amidin tégumentaire* zurück, während *Amidin soluble* und *Amidine* sich auflösen, von denen ersteres beim Eindampfen der Lösung als in kaltem Wasser unlöslicher Rückstand hinterbleibt. Die leicht und völlig in kaltem Wasser zur schleimigen Flüssigkeit lösliche *Amidine* gleicht übrigens dem Stärkmehl, und besitzt nach BIOT stärkeres Rotationsvermögen nach rechts als Rohrzucker. Das durch Vermittlung der *Amidine* gelöste *Amidin soluble* zeigt, nachdem es sich wieder abgeschieden, alle Eigenschaften des *Amidin tégumentaire*, beide gleichen in Eigenschaften und Zusammensetzung der Cellulose, aber sind mit ihr nicht identisch. GUERIN-VARRY.

Nach PAYEN wird beim Kochen von zerriebenem Stärkmehl mit Wasser ein Theil seiner Bestandtheile desaggregirt und löslicher gemacht, als ein anderer, die weniger cohaerenten Theile lösen sich zuerst, dann die festeren; wenn das Maximum der Löslichkeit erreicht ist, erfolgt Dextrinbildung. PAYEN.

Stärkmehl der Tréhala bleibt bei halbstündigem Kochen mit Wasser unverändert, erst nach $2^1/_2$stündigem Kochen verwandelt es sich in eine unregelmässig geformte Masse. GUIBOURT (*Compt. rend.* 46, 1213).

Wird Stärkmehl 36 Stunden mit 500 Th. Wasser gekocht, so hält sich die entstehende Lösung unverändert, JACQUELAIN; wird es 1 Stunde mit 80 Th. Wasser gekocht, so scheidet die neutrale Lösung beim Stehen an der Luft einen Bodensatz ab, trübt sich nach 5 Tagen nochmals, nach 7 Tagen milchig und lässt nach 14 Tagen vertheilte Hüllen erkennen, nach 8 Monaten wird sie sauer, riecht nach faulem Käs und lässt beim Verdampfen in Wasser löslichen Rückstand. GUERIN-VARRY. Kocht man Stärkmehl 4 Tage mit Wasser und verdunstet das Filtrat, so bleibt lösliches, bitteres Gummi. VOGEL. (*Ann. Chim.* 82). — Stärkmehl mit $^3/_{10}$ Th. Wasser auf 140° erhitzt, färbt sich, wird in Wasser löslich, JACQUELAIN; es gibt mit 7 Th. Wasser $^1/_2$ Stunde auf 140° erhitzt eine schleimige Lösung. PAYEN. Vergl. auch JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 73, 167).

Wird es auf beinahe 200° im Papin'schen Topf mit Wasser erhitzt, so hält die braune Lösung wenig Krümelzucker und viel braunen, bitterlich süssen Schleimzucker. GMELIN.

6. Stärkmehl entwickelt beim Destilliren mit *Schwefel* Hydrothion, brennbare Gase, und lässt metacetonartige Flüssigkeit, aber keine bestimmte Schwefelverbindungen übergeben. HLASIWETZ. (*Wien. Acad. Ber.* 5, 184). Ebenso wirken Einfach-Schwefelkalium und Schwefelcalcium. HLASIWETZ.

7. Durch trocknes oder feuchtes *Chlorgas* wird Stärkmehl bei Mittelwärme oder bei 100° nicht verändert, durch 8stündiges Einleiten von Chlorgas in unter Wasser befindliches Stärkmehl wird nur $^1/_{20}$ unter Entwicklung von Kohlensäure zerlegt. LIEBIG (*Pogg.* 15, 570). Aehnlich verhält sich Gummi. LIEBIG. — Durch Absorption von Chlorgas zerfliesst Stärkmehl unter Entwicklung von Kohlensäure zu einer braunen salzsäurehaltigen Substanz. BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. — Liefert mit *Salzsäure und Braunstein* destillirt Chloral (IV, 893) und je nach dem Verhältniss der Ingredienzien veränderliche Mengen von Kohlensäure und Ameisensäure, ausserdem Fünffach-Chlorsixaldid (V, 108), gelbes Oel und Harz. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 61, 101; *Handw. d. Chem. Suppl.* 1853, 796). Durch *unterchlorigsaure Salze* wird Stärkmehl nur schwierig zersetzt. LIEBIG. Es liefert beim Erhitzen mit 1 Th. Chlorkalk und 3 Th. Wasser ameisensauren Kalk, aber zerfällt, wenn der Chlorkalk kein Kalkhydrat enthält, völlig in Kohlensäure und Wasser. BASTICK (*N. J. Pharm.* 14, 20). Ebenso verhält sich Holzfaser. BASTICK.

8. Beim Einwirken von *Salpetersäure* auf Stärkmehl sind 3 Vorgänge zu unterscheiden: a. *Bildung von Xyloïdin;* — b. *Bil-*

dung von löslichem Stärkmehl und Dextrin; — c. *Bildung von Oxalsäure.*

Kalte concentrirte Salpetersäure (von 1,52 spec. Gew.) löst Stärkmehl leicht und ohne Gasentwicklung, worauf Wasser aus der Lösung Xyloïdin als weisses Pulver fällt. BRACONNOT. PELOUZE. Es bleibt nichts gelöst, wenn man sogleich mit Wasser fällt, aber beim Aufbewahren der Lösung scheidet Wasser immer weniger, zuletzt kein Xyloïdin mehr aus, während sich eine der Zuckersäure ähnliche Säure gebildet hat. PELOUZE (*Compt. rend.* 7, 713).

b. Mengt man Stärkmehl mit gleichviel concentrirter und 2 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure ($NO^5,4HO$) und lässt bei Mittelwärme 24—30 Stunden stehen, oder erhitzt man Stärkmehl mit gewöhnlicher Salpetersäure zum dicken Brei gemengt bis zum Freiwerden rother Dämpfe im Wasserbade, so entsteht zuerst desorganisirtes unlösliches, dann in heissem Wasser lösliches und endlich schon in kaltem Wasser lösliches Stärkmehl. BÉCHAMP. — Beim Erhitzen von Stärkmehl, das mit $^2/_{10}$ Proc. Salpetersäure und Wasser angefeuchtet, dann dem freiwilligen Austrocknen überlassen wurde, entsteht Dextrin. PAYEN. Lässt man ein Gemenge von Stärkmehl mit 2 Proc. Salpetersäure und 4 Proc. Wasser an der Luft, dann im Wasserbade eintrocknen, so gibt dasselbe mit 5 Th. warmen Wasser eine beim Erkalten gallertartig wie Lichenin gestehende Lösung, in der durch Kochen mit Säuren Zucker gebildet wird. MITSCHERLICH (*Pogg.* 55, 121).

c. Heisse concentrirte oder verdünnte Salpetersäure im Ueberschuss angewandt entwickelt mit Stärkmehl Salpetergas und bildet Kleesäure. SCHEELE. VAUQUELIN. Neben Aepfelsäure und Essigsäure. SCHEELE. Mit 8 Theilen Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. werden 36,81 Proc. Kleesäurekrystalle erhalten. GUERIN-VARRY. — *Untersalpetersäure* entwickelt mit Stärkmehl kein Gas und bildet keine Kleesäure. BOUIJS-BALLOT (*J. pr. Chem.* 31, 211).

9. *Vitriolöl* oder verdünnte Schwefelsäure verwandeln Stärkmehl in lösliches Stärkmehl, Stärkmehlschwefelsäure, Dextrin und Zucker. Erhitztes Vitriolöl zerstört es unter Verkohlung- und Freiwerden von schwefliger Säure.

a. Trägt man Stärkmehl in Vitriolöl unter Vermeidung des Erwärmens, so zeigt Iod in der anfangs gelben, dann rothgelben Masse nach $^1/_2$ bis 2 Stunden kein Stärkmehl mehr an. Es wird Stärkmehlschwefelsäure gebildet, je nach Menge des Vitriolöls und Dauer der Einwirkung von verschiedener Zusammensetzung. FEHLING. Bei halbstündiger Einwirkung von Vitriolöl auf Stärkmehl wird lösliches Stärkmehl gebildet. BECHAMP.

Ueber Stärkmehlschwefelsäure vergl. unten. SAUSSURE erhielt durch Erwärmen von 1 Th Stärkmehl mit 3 Th. Vitriolöl, zuvor mit 36 Th. Wasser verdünnt, und Fällen der Lösung mit Weingeist mit Stärke gemengte Krystalle, die nach dem Waschen mit Weingeist in wenig Wasser gelöst bei freiwilligem Verdunsten wieder erhalten, und durch Weingeist von anhängender Schwefelsäure befreit wurden. Diese Krystalle, SAUSSURE's schwefelsaures Stärkmehl, lösen sich in Wasser unter Abscheidung von etwas Stärkmehl, das durch Iod weinroth wird. FRITZSCHE vermochte sie nicht zu erhalten.

b. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Stärkmehl desorganisirt, ohne sich zu lösen, geht dann allmählich in lösliches Stärkmehl, dann weiter in Dextrin über. Letzteres verwan-

delt sich endlich theilweis in eine vom Dextrin verschiedene, nicht gährungsfähige Substanz und theilweis in Zucker. Bechamp. Die nicht gährungsfähige Substanz scheint selbst aus 2 Körpern von kleinem Rotationsvermögen zu bestehen. Béchamp.

Diese Bildung des Zuckers wurde von Kirchhoff entdeckt. Zucker und Dextrin sind beide directe und gleichzeitig auftretende Zersetzungsproducte des Stärkmehls, da die Zuckerbildung rasch fortschreitet, so lange noch unzersetztes Stärkmehl vorhanden, langsam, wenn die saure Lösung durch Iod nicht mehr gebläut wird. Auf 2 At. Dextrin wird 1 At. Zucker gebildet. Musculus (*N. J. Pharm.* 37, 419; *Chem. Centr.* 1860, 602).

Die Zuckerbildung erfolgt ohne Formveränderung der Stärkmehlkörner, von denen sich nur die eigentliche Stärkmehlsubstanz zersetzt. Melsens (*Inst.* 1857, 161). Sie erfolgt auch bei Luftabschluss und ohne Gasentwicklung, Vogel, bei Luftabschluss unter Freiwerden von etwas Kohlensäure. Döbereiner (*Schw.* 5, 281). Dabei bleibt die Menge der Schwefelsäure unverändert, aber das Stärkmehl nimmt Wasser auf. Saussure.

Die Zuckerbildung ist vollständig, wenn 100 Th. Stärkmehl gekocht werden: 1. einige Tage mit $^1/_2$ Th. Vitriolöl und 300 Th. Wasser; 2. 36—40 Stunden mit 1 Th. Vitr. und 400 Wasser; 3. 20 Stunden mit 2,5 Th. Vitr. und 400 Wasser; 4. 7—8 Stunden mit 10 Th. Vitr. und 600 Wasser. Kirchhoff. — Wasser das $^1/_2$ Proc. Vitriolöl hält, erzeugt bei 38—50° auch nach 3 Wochen aus Stärkmehl keinen Zucker. Daniell (*Ann. Chim. Phys.* 10, 219).

Aus 100 Th. Stärkmehl werden erhalten: 120 Th. Syrup oder 90 Th. Zucker, Kirchhoff, 110,14 Th. bei 100° getrockneter Zucker, Saussure, 91,52 bis 115,7 Th. Zucker, Guerin-Varry, 104,01 Th. Brunner (*Pogg.* 34, 319).

Mit schwacher kalter Schwefelsäure behandelte Stärkmehlkörner zeigen sich unter dem Mikroskop unverändert, mit stärkerer aufgebläht, noch stärkere scheidet anfangs an einem Punct Gallerte aus, dann verwandelt sie die Körner ganz in Gallerte, die keine Hülle mehr erkennen lässt, noch stärkere Säure bildet klare Lösung. Guibourt.

Beim Einwirken von $^1/_4$ Th. Vitriolöl und 2,8 Th. Wasser auf Stärkmehl sind bei 60° nur wenige Stärkmehlkörner zerrissen, bei 75° grösstentheils in eine beim Erkalten erstarrende Gallerte umgewandelt, die theils ganz, theils halb gelöste Hüllen und noch ganze Stärkmehlkörner in einer weissen pulverigen Masse vertheilt enthält. Bei 90° gesteht die Gallerte beim Erkalten nicht mehr, es sind fast alle Körnchen geplatzt und die bei 92—100° filtrirte Flüssigkeit lässt auf dem Filter zerrissene, durch Dextrin zusammengeklebte Hüllen, denen kaltes Wasser nichts, heisses Wasser allmählich das Dextrin entzieht. Biot u. Persoz. Um alle Körner platzen zu machen, ist Wasser von 30 Proc. Schwefelsäuregehalt zu verwenden. Payen. — Mit $^1/_2$ Th. Vitriolöl und 10 Th. Wasser erwärmtes Stärkmehl bildet bei 70° Kleister, wird bei 90° vollkommen flüssig, aber erstarrt bei raschem Abkühlen wieder zur Gallerte, die mit Weingeist gewaschen und getrocknet unlöslich in Wasser ist und keinen Kleister bildet, bei fortwährendem Erhitzen aber schliesslich bis auf $^1/_{10}$ ganz dünnflüssig wird und beim Trocknen eine hornartige Masse bildet.

Beim Erhitzen von Stärkmehl mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° färbt sich die Flüssigkeit mit Iod anfangs noch blau, nach 30 Minuten violett, nach 45 Minuten violettroth, nach 75 Minuten dunkelroth, nach 105 Minuten rothbraun, nach 135—435 Minuten blassgelbbraun; sie gibt anfangs mit Weingeist starken, bei fortgesetztem Erwärmen immer geringeren Niederschlag, der nach 75 Minuten nur als Trübung und nach 135 Minuten nicht mehr erscheint; mit der Dauer des Kochens wird der entstehende, anfangs in Wasser ganz unlösliche Niederschlag, immer löslicher (lösliches Stärkmehl); es nimmt ferner das Rotationsvermögen des Stärkmehls mit der Dauer des Erhitzens der Flüssigkeit ab, ist nach 10 Minuten $[\alpha] = 216°$ rechts, nach 15 Minuten 210°,8, nach 20 Minuten 204°,3, nach 30 Minuten 196°,9, nach 45 Minuten 179°,8, nach 75 Minuten 167°,6, nach 105 Minuten 143°,6, nach 135 Minuten

131°,8, nach 165 Minuten 96°,3, nach 195 Minuten 96°,1, nach 255 Minuten 76°,5, nach 315 Minuten 73°,7, nach 435 Minuten 73°,7 rechts und bleibt dann bei fernerem Erhitzen constant, ist also grösser wie das des Krümelzuckers ([a] = 66°, 3 rechts), weil die Lösung ausser diesem noch eine andere optisch wirksame, durch Säure nicht weiter zersetzbare Substanz enthält. Béchamp.

Erhitzt man 1 Theil Kartoffelstärkmehl mit 2 Th. Weingeist von 0,833 spec. Gew. und wenig Vitriolöl im Wasserbade eine Stunde zum Kochen, giefst den Weingeist ab und wäscht die am Boden liegende Stärke durch Decanthiren mit kaltem Wasser vollständig aus, so zeigt sie sich äufserlich wenig verändert, aber gibt beim Zerreiben mit kaltem Wasser an dieses eine organische Säure ab und löst sich beim Kochen mit Wasser vollständig klar auf. Die mit 4—6 Th. Wasser bereitete Lösung erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Das so behandelte Stärkmehl ist Maschke's künstliche Moosstärke oder modificirte Stärke, die sich nicht in kaltem aber in kochendem Wasser löst und mit Iod blau färbt. — Das Destillat, welches beim Kochen von Kartoffelstärkmehl mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, hält Fett. Vergl. Payen (*Compt. rend.* 23, 337). Rousseau (*Pogg.* 32, 201).

Beim Destilliren von Stärkmehl (auch Gummi und Holzfaser) mit Vitriolöl (Phosphorsäure oder Chlorzinn) wird flüchtiges Oel erhalten, dann unter Verkohlung der Masse Ameisensäure (schweflige Säure? Gm.). Emmet (*Sill. am. J.* 32, 140; *J. pr. Chem.* 12, 120).

9a. *Salpeterschwefelsäure* verwandelt Stärkmehl in eine explodirende, der Schiessbaumwolle entsprechende oder mit ihr identische Substanz. De Vrij (*Compt. rend.* 24, 19). Vergl. auch Payen (*Compt. rend.* 24, 87).

10. *Phosphorsäure* verwandelt Stärkmehl nicht in Zucker. Kirchhoff.

11. Durch *verdünnte wässrige Salzsäure* wird Stärkmehl in Zucker übergeführt. Kirchhoff. — Es entwickelt Kartoffelstärkmehl,— auch Reisstärkmehl, Scharling — beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser selbst noch nach mehreren Tagen bei neuem Erhitzen Geruch nach Ameisensäure, Arrowroot unter gleichen Umständen nicht, Schmidt (*N. Br. Arch.* 19, 195), so dass man daran eine Beimengung von 15 Proc. Kartoffelstärkmehl im Arrowroot zu erkennen vermag. Oswald (*N. Br. Arch.* 40, 166). — Mit 1,5—2 Th. conc. Salzsäure gibt Kartoffelstärkmehl nach Ameisensäure riechenden zähen, fast durchsichtigen, Reisstärkmehl ähnlichen, nur trüben Schleim; mit verdünnter Salzsäure Kartoffelstärkmehl nach 2—3 Minuten, Reisstärkmehl erst nach 25—30 Minuten, 25—30 Proc. Kartoffelstärkmehl enthaltendes Reismehl mit Salzsäure von 13,5° B. nach 40—50 Secunden zähen Schleim. Scharling (*Ann. Pharm.* 42, 272).

12. *Kleesäure* verwandelt Stärkmehl in Zucker Kirchhoff. Couverchel. — Auf 1 Th. Stärkmehl sind zur Zuckerbildung 0,005 Kleesäure, 1—12 Th. Wasser und 2stündiges Erhitzen der Mischung auf 130° nöthig. Stärkmehl mit 0,005 Kleesäure und 5 Wasser auf 130° erhitzt ist nach 20 Minuten in *Granules de fécule*, nach 1 Stunde in mit Iod sich purpurroth färbendes, nach 2 Stunden sich nicht mit Iod färbendes Dextrin verwandelt. Jacquelain. — 13. Mit $^1/_8$ *Weinsäure* und 5 Th. Wasser eine Stunde auf 125° erhitzt wird Stärkmehl in Gummi (Dextrin ?) verwandelt (auch ebenso durch Aepfelsäure). Couverchel (*J. Pharm.* 7, 267).

14. *Eisessig* lässt Stärkmehl unverändert, Fritzsche, Payen (*N. Ann. Sc. natur. Bot.* 10, 161), selbst beim Kochen, Persoz (*Compt. rend.* 17, 1067), macht es bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° theilweis in kaltem, theilweis in heissem Wasser löslich, Béchamp, bildet

damit 50—60 Stunden auf 180° erhitzt unter Wasseraustritt wenig einer der Essigsäure-Glucose identischen oder ähnlichen Verbindung. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 60, 100). — Die bei 3stündigem Erhitzen des Stärkmehls mit *mässig concentrirter Essigsäure* auf 100° entstehende Lösung enthält selbst nach 28stündigem Erhitzen nur lösliches Stärkmehl und hat wenig an Rotationsvermögen abgenommen. Eine Lösung in Essigsäure mit 4 At. Wasser verliert bei 12—28stündigem Erhitzen bis 130° = 52° [α] ihres Rotationsvermögens, ihre Eigenschaft sich mit Iod zu bläuen, mit Weingeist einen Niederschlag zu erzeugen und läfst beim Verdunsten nicht gährungsfähigen Rückstand. Béchamp. — Es entsteht aus Stärkmehl mittelst wässriger Essigsäure erst Dextrin, dann Zucker, Persoz, kein Zucker, Kirchhoff, Biot (*Compt. rend.* 17, 1067), und nach dem Kochen erscheinen die Stärkmehlkörnchen unter dem Mikroskop mit glatten Nadeln (losgelöste Schichten des Korns) bedeckt. Fritzsche. — Ueberhaupt wird durch *warme verdünnte Mineralsäuren*, ebenso durch *organische Säuren* den Stärkmehlkörnern ihr Gehalt an eigentlicher, mit Jod sich bläuender Stärkmehlsubstanz entzogen, ohne dass jedoch ihre Form oder Structur sich ändert. Die so behandelten Körner werden durch Jodwasser allein gelblich oder röthlich, mit Jodwasser und hinterher mit Vitriolöl vorsichtig befeuchtet aber blau gefärbt, wobei sie in letzterem Falle ihre Form beibehalten. Melsens (*Inst.* 1857, 160).

15. Stärkmehl verschluckt bei Mittelwärme langsam *Fluorborongas* und wird flüssig, ohne sich zu färben.

15a. Erhitzt man Stärkmehl mit concentr. wässrigem *Ammoniak* mehrere Tage auf 150° im zugeschmolzenen Rohr, so wird feste, braune gummiartige Masse erhalten, zerfliesslich, von bitterem Geschmack, leicht durch Thierkohle zu entfärben und durch Gerbstoff aus ihren Lösungen fällbar. Diese riecht beim Erhitzen nach gebratenem Fleisch, entwickelt mit Kalilauge oder Kalkhydrat in Berührung kein Ammoniak, aber beim Schmelzen mit Kalistücken eine $2\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. Stickstoff entsprechende Menge. Schützenberger. (*Krit. Zeitsch.* 4, 65).

16. Beim Erhitzen mit der 4- bis 5-fachen Menge *Kalihydrat* und wenig Wasser lange nicht bis zum Glühen schwillt Stärkmehl auf und wird unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von kleesaurem Kali verflüssigt. Gay-Lussac. Vergl. IV, 119. Dabei entstehen auch kohlensaures, ameisensaures, essigsaures und metacetsaures Kali, überhaupt dieselben Producte, welche Rohrzucker unter gleichen Umständen bildet. Gottlieb (*Ann. Pharm.* 52, 121). — Bei mehrstündigem Kochen von Stärkmehl mit concentr. Kalilauge entsteht zuerst dicker, dann dünnflüssiger Kleister, aus dem Weingeist einen Niederschlag von desorganisirtem Stärkmehl scheidet. Dieses lässt sich durch Waschen mit Weingeist nicht von Alkali befreien, wohl aber, wenn es nach dem Neutralisiren der alkalischen Lösung mit Essigsäure durch Weingeist gefällt war; es ist wenig oder nicht löslich in kochendem Wasser, wird damit durchscheinend ohne Kleister zu bilden und bläut sich mit Iodtinctur. Es besitzt [α] = 211° Rotationsvermögen rechts. Béchamp. — Digerirt man Stärkmehl mit 5procent. Kalilauge 12 Stunden bei 50 bis 60°, so bildet sich Dextrin. Payen.

Mit Kalilauge bildet Stärkmehl opalisirende, nicht gelatinirende Lösung, Schmidt (*Ann. Pharm.* 51, 31), die kein Rotationsvermögen besitzt, Ventzke (*J. pr. Chem.* 25, 65). Mit einer Lösung von $\frac{1}{4}$ Kalihydrat in

12,75 Th. Wasser gibt Kartoffelstärkmehl in $^1/_2$ Minute sehr dicke, trübe durchscheinende, Weizenstärkmehl in einer halben Stunde milchige, undurchsichtige Gallerte, Arrowroot ein dünnflüssig bleibendes Gemenge, Stärkmehl der Bryonia sogleich sehr dünne, blassgelbe, klare Gallerte, Mehl der Schminkbohnen grüngelben, undurchsichtigen dünnen, Manjokmehl dicken, schwach durchscheinenden Schleim, der aufgequollene Körnchen beigemengt enthält. MAYET (*N. J. Pharm.* 11, 81; *J. pr. Chem.* 40, 435). Mit einer kalten Lösung von 0,018 — 0,020 Th. Kalihydrat in 10—15 Th. Wasser in Berührung bleibt Weizenstärkmehl unverändert, Arrowroot bildet sehr trübe, Bohnenstärke durchscheinende und feste Gallerte. PAYEN (*Compt. rend.* 48, 775). — Die in sehr verdünnter Kalilauge unlöslichen Stärkmehlkörner quellen in etwas stärkerer (2 procentiger, BÉCHAMP,) auf und lösen sich schliesslich ohne vorher zu platzen. GUIBOURT. Sie lassen beim Uebergiessen mit 100° heissem weingeistigen Kali in ihrem Innern ein Luftbläschen erkennen, das auch bei wochenlangem Liegen der Körner in der Flüssigkeit nicht verschwindet, saugen aber auf Wasserzusatz unter starkem Aufquellen Wasser auf, wobei der innere Luftblasenraum ohne Entweichen einer Luftblase verschwindet. FRITZSCHE. — Da die Hüllen der Stärkmehlkörner stickstoffhaltig sind, so entwickeln sie beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak. JACQUELAIN.

17. Mit *Salpeter und Kalihydrat* geschmolzen verpufft Stärkmehl und bildet wenig Cyanmetall. ROUSSIN. (*Compt. rend.* 47, 875). — Es wird durch *übermangansaures Kali* nicht verändert. E. MONIER (*Compt. rend.* 46, 425; *J. pr. Chem.* 73, 479).

18. *Natronhydrat* zersetzt Stärkmehl wie Kalihydrat. BÉCHAMP. Die Stärkmehlkörner schwellen in verdünnter Natronlauge (2 Proc. Natronlauge von 35° B. enthaltend) bis zum 100fachen ihres Umfanges auf ohne zu platzen, jüngere Stärkmehlkörner, oder auch bei 120° im Vacuum neben Vitriolöl getrocknetes Stärkmehl bei noch geringerem Natrongehalt als ältere; Zusatz eines Ammoniaksalzes verhindert das Aufschwellen. PAYEN.

Beim Erhitzen von Stärkmehl mit Natronhydrat wird weniger Kleesäure erhalten als mit Kalihydrat. POSSOZ. Ebenso liefern weniger Kleesäure: Natronhydrat mit $^1/_2$, $^1/_3$ oder weniger Kalihydrat; aber mehr als Kalihydrat allein liefert ein Gemenge von Natronhydrat mit 2 oder 3 Th. Kalihydrat. POSSOZ.

18a. Bei vorsichtigem Destilliren eines innigen Gemenges von Stärkmehl mit 8 Th. gebranntem Kalk wird unter starkem Aufblähen ein öliges Destillat erhalten, das Metaceton und weniger Aceton hält. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* 59, 6; *Ann. Pharm.* 15, 278).

19. Wird durch *Chlorzink* in desorganisirtes Stärkmehl, beim Kochen in lösliches Stärkmehl, nicht in Dextrin verwandelt. BÉCHAMP. — Mit 10 Theilen einer 25procentigen wässrigen Lösung von geschmolzenem Chlorzink bildet Stärkmehl sogleich dicken Kleister, der sich nicht in der Hitze, wohl aber nach 12—18stündigem Erhitzen im Wasserbade verflüssigt und aus dem Weingeist desorganisirtes Stärkmehl, nach 2—3stündigem Kochen über freiem Feuer aber lösliches Stärkmehl ohne Dextrin abscheidet. BÉCHAMP.

20. Verwandelt sich beim Zusammenreiben in der Kälte und beim Erhitzen mit wässrigem *Zweifach-Chlorzinn* in eine zwischen Zucker und Dextrin, oder Gummi und Zucker stehende Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $C^{24}H^{23}O^{23}$ entspricht. v. PAYR. (*Wien. Acad. Ber.* 21, 269; *J. pr. Chem.* 69, 425).

Reibt man Stärkmehl mit wässrigem Zweifach-Chlorzinn zusammen und filtrirt vom geringen Rückstand ab, so fällt absoluter Weingeist aus dem Filtrat einen weissen Niederschlag, nach dem Waschen mit absolutem Weingeist und Trocknen neben Vitriolöl nach v. PAYR = $C^{60}H^{64}O^{64}$, $8SnO^2$ hal-

tend. — Erhitzt man das Gemisch auf 100°, so fällt Weingeist einen anders zusammengesetzten Niederschlag, bei 100° = $C^{24}H^{28}O^{28}$, $7SnO^2$. — Ersterer Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion zerlegt bildet Zweifach-Schwefelzinn, und eine wasserhelle Lösung, die beim Verdunsten im Vacuum weisse, zerreibliche Masse lässt, leicht löslich in Wasser, unveränderlich durch Iod, und durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Zucker übergehend. v. PAYR.

Weisse Masse.		v. PAYR.	Zinnsalz. a.		v. PAYR.	Zinnsalz. b.		v. PAYR.
24 C	41,02	40,90	60 C	23,43	23,30	24 C	15,64	15,50
23 H	6,55	6,67	64 H	4,16	4,14	28 H	3,04	3,18
23 O	52,43	52,43	64 O	33,36	33,98	28 O	24,34	24,24
			8 SnO^2	39,04	38,58	7 SnO^2	56,98	57,08
$C^{24}H^{23}O^{23}$	100,00	100,00	$C^{60}H^{64}O^{64},8SnO^2$	100,00	100,00	$C^{24}H^{28}O^{28},7SnO^2$	100,00	100,00

20a. Wird Stärkmehl mit wässriger *Osmiumsäure* anhaltend erwärmt, so werden Kohlensäure, Kleesäure und eine besondere Säure gebildet, deren Ammoniaksalz in Weingeist löslich ist. BUTTLEROW (*J. pr. Chem.* 56, 271).

21. Wässriges *lösliches Berlinerblau* wird durch Stärkmehl entfärbt, VINCENT, nur durch Kartoffelstärkmehl, nicht durch Weizenstärkmehl, WACH (*Schw.* 51, 444), weil letzteres Kleber enthält. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 10, 110).

22. Mit *Chinabasen* erhitzt entwickelt Stärkmehl rothe, sich zur rothen Flüssigkeit verdichtende Dämpfe. BATKA (*Chem. Centralbl.* 1859, 865).

23. Wird in Berührung mit *Diastas* bei 65 bis 80° in Dextrin und Krümelzucker verwandelt, wobei mit Iod nicht mehr blau werdende Hüllen der Stärkmehlkörner zurückbleiben, PAYEN u. PERSOZ, und zwar entsteht nach PAYEN zuerst Dextrin, welches dann in Zucker übergeht, nach BALLING entstehen nacheinander Dextrin, Dextringummi und Dextrinzucker (*Gährungschemie. Prag* 1845, 2, 15). Nach MUSCULUS (*N. J. Pharm.* 37, 419; *Chem. Centr.* 1860, 602) spaltet sich Stärkmehl in 2 At. Dextrin und 1 At. Zucker, welcher letztere nicht erst aus dem Dextrin gebildet wird.

Die Umwandlung des Stärkmehls durch Diastas in Dextrin und Zucker erfolgt ohne Volumänderung, auch im Vacuum, auch bei gewöhnlicher Temperatur, bei Verwendung von Kleister auch bei 0°, GUERIN-VARRY, ohne vorhergehende Bildung von Gummi, TROMMER (*Ann. Pharm.* 39, 360), ohne Entwicklung oder Absorption von Gas. PAYEN. Sie wird beschleunigt: durch Vermehrung der Wassermenge, DUBRUNFAUT; durch vorhergehende Kleisterbildung des Stärkmehls, PAYEN; und ist bei 1 Th. Stärkmehl, 10 Th. Wasser und 0,005 Th. Diastas bei 70—80° in 3 Stunden beendet. PAYEN. Sie wird durch Erhitzen zum Kochen aufgehoben, PAYEN; wird nicht gehindert durch Gegenwart von je 1 Proc. des Stärkmehls an Eisenvitriol, Eisessig, Ameisensäure, Blausäure, schwefelsaurem Chinin, schwefelsaurem Morphin, Terpenthin-, Citronen-, Anis-, Nelken-, Senf-Oel, Kreosot, Aether; sie wird schwach gehindert durch zweifach-kohlensaures Natron, Jodkalium, Kalomel, Cyanquecksilber, Glaubersalz, Bittersalz, Bleizucker, arsenige Säure, arsenigsaures Natron, Alaun; wird stark gehindert durch Aetzkalk, Magnesia; völlig durch Gerbstoff, PAYEN, Brom, Natron, Vitriolöl, Salpetersäure, Salz-

säure, Kleesäure, Phosphorsäure, salpetersaures Silber, Sublimat, Kupfervitriol, BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 20, 107; Ausz. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 61); sie wird nicht gehindert durch geringe Mengen von kohlensauren Alkalien, Säuren und verschiedenen Neutralsalzen. PAYEN u. PERSOZ. — Diastas verflüssigt 60mal mehr Stärkmehl als Vitriolöl, PAYEN u. PERSOZ, vermag das 2000fache an Stärkmehl zu verflüssigen, und verflüssigt selbst bei — 5° und — 9° mit Kochsalz gemengten Stärkmehlkleister in 2 Stunden, ohne jedoch damit Zucker zu bilden. GUERIN-VARRY.

Die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker durch Malz, KIRCHHOFF, sowie beim Keimen der Getreidekörner, SAUSSURE, wird gleichfalls durch Diastas verursacht, dessen Menge beim Keimen der Getreidekörner immer mehr zunimmt, während Dextrin und Zucker verbraucht werden. PAYEN. — Nach SAUSSURE erfolgt die Zuckerbildung beim Keimen des Weizens durch darin enthaltene schleimige Substanz, bei Luftabschluss langsamer, nicht im Vacuo, wo sich Essig-, Ameisen-, Milch- und Kohlensäure und Weingeist erzeugen. — Ueber Wirkung von Diastas auf Stärkmehl vergl. TRAUBE (*Pogg.* 1858, 331; *N. Br. Arch.* 96, 55).

Unterm Mikroskop zeigt sich beim Einwirken von wässrigem Diastas auf Stärkmehl, dass die Hüllen der Stärkmehlkörnchen nicht gelöst werden, das Diastas also durch Endosmose wirkt und im Innern der Körnchen auch bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr bei 75° unter Zerreissen der Hüllen Zuckerlösung erzeugt. DUTROCHET (*Ann. Sc. nat.* 30, 354). Es findet keine Formveränderung der Stärkmehlkörner statt, da nur die eigentliche Stärkmehlsubstanz derselben zersetzt wird. MELSENS (*Inst.* 1857, 161).

Ist die Diastaslösung auf mindestens 54° erhitzt, so zerplatzen die Körnchen ohne zu zerreissen und Diastas wirkt demnach nicht durch die Hüllen des Korns, sondern direkt auf seinen Inhalt ein, es kann nicht aus ganzem Stärkmehl, sondern nur aus Stärkmehlkleister Zucker bilden, also auch beim Keimen die Zuckerbildung aus Stärkmehl nicht bedingen. GUERIN-VARRY.

Die Menge des aus Stärkmehl mittelst Diastas sich bildenden Zuckers ist abhängig von der Menge des Diastas und der Zeit ihrer Einwirkung, der Menge des Wassers und der Temperatur. — 100 Stärkmehl mit 1000 Wasser zu Kleister gekocht und mit 1,7 Diastas 15 Stunden auf 70—75° erwärmt gaben 17,58 Zucker; 100 Stärkmehl mit 3900 Wasser und 6,13 Diastas in 40 Wasser 1 Stunde auf 60—65° erwärmt gaben 86,91 Zucker; 100 Stärkmehl mit 1393 Wasser zu Kleister gekocht und mit 12,25 Diastas in 367 Wasser 24 Stunden bei 20° in Berührung gaben 77,64 Zucker, dasselbe Gemenge 1 Stunde bei 0° stehen gelassen 11,82 Zucker. GUERIN-VARRY; 100 Stärkmehl liefern mit 4500 Wasser und 25 Gerstenmalz 90 Zucker, bei mehr Malz wird nicht mehr Zucker erhalten. DUBRUNFAUT.

Untersucht man das durch Diastas bei 70 bis 75° aus Stärkmehl gebildete Product, wenn Jod kein Stärkmehl mehr anzeigt oder wenn Diastas länger eingewirkt hat, immer findet man Zucker und Dextrin im Verhältniss von 1 zu 2 At. MUSCULUS.

24. Geht in Berührung mit *Kleber* bei mässig erhöhter Temperatur in Gummi (Dextrin?) und Zucker über. KIRCHHOFF. — In Stärkmehlkleister erzeugt Kleber unter Verflüssigung desselben Zucker. BOUCHARDAT. (*Compt. rend.* 20, 107; *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 61).

Bei der, bei Berührung von Stärkmehl mit Kleber unter Wasser eintretenden Gährung werden Buttersäure (V, 236), Kohlensäure und Wasserstoff gebildet. ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 29, 466).

25. Wird durch *Speichel* in Dextrin und Zucker verwandelt (VIII, 19), MIALHE (*Compt. rend.* 20, 1485; 22, 252), LASSAIGNE (*J. chim. méd.* 21, 305 u. 359; *Compt. rend.* 20, 1347). — Speichel von 40—50° lässt Stärkmehlkörner scheinbar unverändert, entzieht ihnen aber die

eigentliche Stärkmehlsubstanz (Granulose) und lässt Cellulose zurück. NÄGELI. — Durch *Pepsin* werden die Stärkmehlkörner ihres mit Jod blauwerdenden Theils beraubt, ohne dass ihre Form oder Structur sich ändert, die zurückbleibenden Körner färben sich mit Jodwasser blassgelb bis roth, aber ohne ihre Form zu ändern wieder blau, wenn sie mit Jodwasser, darauf vorsichtig mit Vitriolöl befeuchtet werden. MELSENS (*Inst.* 1857, 161).

26. Stärkmehlkleister wird in Zucker übergeführt durch *Bierhefe*, BOUCHARDAT; durch *thierischen Leim*, KIRCHHOFF, MATTHIEU DE DRUBASLE, — frischen, trocknen, gepulverten oder faulenden Leim, BOUCHARDAT —; durch mit *Speichel* gemengten, nicht durch reinen *Magensaft* (VIII, 21), durch *pankreatischen Saft* (VIII, 82 u. 99), LASSAIGNE (*Compt. rend.* 20, 1350; *J. Chim. méd.* 21, 309); *Nierensubstanz*, MARCHAND (*N. Br. Arch.* 52, 195; *Pharm. Centralbl.* 1847, 491); *thierische Schleimhaut* (VIII, 82), *Harn*, *Galle*, *Sperma*, *Blutserum* und *thierische Gewebe*, durch bei 40° gemachte wässrige Auszüge von *Herz*, *Gehirn*, *Lunge*, *Leber*, *Nieren*, *Milz*, *Muskeln*. MAGENDIE (*Compt. rend.* 23, 189; Ausz. *N. J. Pharm.* 11, 40); (VIII, 21).

Verbindungen. *A. Mit Wasser.* — Käufliches oder lufttrocknes Stärkmehl hält anhängendes, aber kein gebundenes Wasser; ersteres entweicht vollständig bei 100°. MULDER. Getreidestärkmehl hält bei 22° und 88° des Haarhygrometers 13,66, Kartoffelstärkmehl 16,41 Proc., SAUSSURE; lufttrocknes Weizenstärkmehl 12,5 Proc., PROUT, 14,2 — 17,8 Proc., WOLFF (*J. pr. Chem.* 71, 86), Arrowroot 18,2 Proc.; luftrocknes Stärkmehl 28 Proc., GUERIN-VARRY, 21,55 Proc. Wasser, MULDER (*J. pr. Chem.* 15,300).

Stärkmehl löst sich nicht beim Schütteln mit kaltem Wasser, aber bei anhaltendem Reiben damit theilweis. Es quillt in *heissem* Wasser auf und bildet Kleister. — Die Kleisterbildung mit heissem Wasser, aber nicht die Unlöslichkeit des Stärkmehls in Wasser ist durch seine Organisation bedingt. BÉCHAMP.

In feuchter Luft liegend verschluckt Stärkmehl Wasser. Die Wasseraufnahme erfolgt nach stöchiometrischen Verhältnissen, sie findet sehr rasch statt, wenn das Stärkmehl bei 150° getrocknet war und dabei die Stärkmehlkörnchen theilweis zerrissen wurden. PAYEN.

Beim Befeuchten mit kaltem Wasser erwärmt sich bei 100 — 120° getrocknetes Stärkmehl. — Mit kaltem Wasser übergossen und gleichmässig vertheilt, setzt sich Kartoffelstärkmehl rascher als Weizenstärkmehl zu Boden. WOLFF (*J. pr. Chem.* 71, 86). — Auch bei überschüssigem Wasser nimmt Stärkmehl immer ein gleiches Maass desselben auf, so dass 10 Grm. getrocknetes Stärkmehl mit destillirtem Wasser übergossen, stets zu 14,857 CC aufquellen, 10 Grm. feuchtes Stärkmehl zu einem kleineren Volum, worauf die Prüfung des Stärkmehls auf seinen Wassergehalt mittelst des Féculometers beruht. BLOCH (*Compt. rend.* 39, 969; *Pharm. Centrbl.* 1855, 29).

Mit wenig kaltem Wasser zerrieben bildet Stärkmehl zähen, beim Trocknen erhärtenden Brei; mit mehr kaltem Wasser anhaltend gerieben, oder beim Auswaschen von zerriebenem Stärkmehl löst es sich bis auf die Hüllen seiner Körnchen. GUIBOURT, BERZELIUS (*Jahresber.* 10, 201), GUERIN-VARRY, JACQUELAIN, REDWOOD (*Pharm. J. Trans.* 4, 505; Ausz. *Repert.* 89, 84), REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* 3, 65),

Delffs (*Pogg.* 109, 648; *N. Jahrb. Pharm.* 13, 145), Jessen (*Pogg.* 106, 497; Ausz. *Chim. pure* 1, 432. — *Pogg.* 109, 361). — Guerin-Varry reibt lufttrocknes Stärkmehl 2 Stunden mit 8 Th. Wasser bei 0° im Achatmörser, darauf mit 40 Th. Wasser, decanthirt, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser, so lange sich das Filtrat noch mit Jod bläut. Jacquelain reibt Stärkmehl stundenlang mit feinem Sand, fügt Wasser hinzu, vertheilt den entstehenden Schleim in viel kaltem Wasser und filtrirt durch 3faches Filter; Delffs reibt es anhaltend mit Quarzsand und so viel Wasser, dass das Ganze einen dünnflüssigen Brei bildet und filtrirt nach 24stündigem Absitzen. — Dabei zerreissen die in Wasser unlöslichen Hüllen der Stärkmehlkörner, Guiboubt, Jessen, und es löst sich der unveränderte Inhalt, Guibourt u. A., nach Knop unter Vermittlung der beim Reiben frei werdenden Wärme. Knop (*Chem. Centr.* 1860, 367). Nach Wicke löst sich Nichts und das Filtrat hält nur suspendirtes Stärkmehl (*Pogg.* 108, 359).

Das in Lösung enthaltene wässrige Stärkmehl nennt Guibourt *Fécule soluble*, hält es für den innern Bestandtheil des Stärkmehlkorns und identisch mit Raspail's Gummi, Saussure's Amidin und Caventou's *Amidon modifié*; Guerin-Varry bezeichnet es als *Amidine*, gemengt mit unter dessen Vermittlung aufgelöstem *Amidin soluble*, Payen als *Amidon*, Delffs als Amylogen.

Die Lösung ist klar, setzt Nichts ab, und lässt unterm Mikroskop nichts Festes erkennen, sie wird durch Weingeist gefällt, Jessen, und durch Iod gebläut. Sie wird durch wenig Iod vorübergehend blau, weil das Iod in einiger Zeit in Hydriod übergeht, durch mehr Iod dauernd blau. Jacquelain. Die aus Weizenstärkmehl bereitete Lösung färbt Iodtinctur blass- oder rothgelb, die aus Kartoffelstärkmehl unter gleichen Verhältnissen dunkelblau. Redwood. Die Lösung aus Kartoffelstärkmehl wird blau, die aus Weizenstärkmehl gar nicht gefärbt, weil dessen Stärkmehlkörnchen mit Kleber umgeben sind (weil sie kleiner als die des Kartoffelstärkmehls sind, Gm.), welches Verhalten 5 Proc. Kartoffelstärkmehl im Weizenstärkmehl erkennen lässt. Martius (*N. J. Pharm.* 11, 322). — Die durch Eindampfen concentrirte Lösung ist nach dem Erkalten gummi-, gallertartig, bildet nach 3 Tagen undurchsichtigen Brei, löst sich theilweis in kaltem Wasser, unter Zurücklassung undurchsichtiger Gallerte, die mit Wasser verdünnt weisses, in heissem Wasser lösliches Pulver abscheidet. Guibourt. — Die zur Trockne verdampfte Lösung lässt Rückstand (durchsichtige Schuppen, Jacquelain), der nur theilweis (kaum, Jacquelain) in kaltem Wasser, Guerin-Varry, Payen, nur theilweis auch in kochendem Wasser löslich ist unter Hinterlassung durchscheinender, den Hüllen der Stärkmehlkörner gleichender Häute. Guibourt. Der unlösliche Rückstand beträgt 38,29 Proc. = Amidin soluble, der lösliche Theil 61,71 Proc. = Amidine, Guérin-Varry; beide werden durch Jod blau gefärbt, Guibourt, Guèrin-Varry. — Die bei Luftabschluss aufbewahrte Lösung wird bei 20° in 60 Stunden trübe, scheidet mit Iod blauwerdende, in kochendem Wasser nur theilweis lösliche Flocken ab und wird nach 8 Monaten ohne zu gähren durch Iod nicht mehr gebläut. Die Lösung gährt auch bei Luftzutritt aufbewahrt nicht, wird anfangs durch Iod gebläut, nicht mehr nach 45 Tagen. Guérin-Varry. — Bei 20° gefrorene, dann wieder aufgethaute Lösung lässt nicht alles, aber den grössten Theil des *Amidin soluble* (*des fibres amylacées*, Jacquelain) als unlösliche weisse Masse zurück, während die Lösung *Amidine* enthält. Guérin-Varry.

Die nach Delffs' Vorschrift (VII, 550) mit kaltem Wasser bereitete wässrige Stärke (Delffs' *Amylogen*) zeigt folgende Reactionen: Sie färbt Iodlösung blau, fällt aus Barytwasser und Bleiessig weisse Niederschläge, reducirt weinsaures Kupferoxydkali und verändert salpetersaures Quecksilberoxydul und Dreifach-Chlorgold nicht. Delffs.

Hierher gehört nach Flückiger (*Pharm. Viertelj.* 10, 40; *Krit. Zeitschr.* 4, 104) auch das in folgender Weise aus Stärkmehl entstehende Product. Schüttelt man Stärkmehl mit 10 bis 20 Th. Chlorcalciumlösung von ½ bis

$^1/_3$ Salzgehalt, so wird es nach einiger Zeit schleimig und fadenziehend und scheidet nach 2—3 Tagen eine obere klare Chlorcalciumlösung ab, die wenig Stärkmehl gelöst hält. Der Rückstand bildet beim Schütteln mit 100 bis 150 Th. Wasser eine steife Gallerte, die nach Zusatz von mehr Wasser filtrirt, sich gegen Reagentien wie DELFFS' Amylogen verhält und aus der Weingeist Flocken fällt, die nach dem Waschen mit Weingeist zu farblosen durchsichtigen Stücken austrocknen, sich im feuchten Zustande leicht in warmem Wasser lösen, aber nach dem Trocknen auch beim Kochen damit nur spurweise. Sie lösen sich nach dem Trocknen auch nicht in wässrigem Kupferoxydammoniak. FLÜCKIGER.

Kleister. *Colle d'amidon. Empois.* — Ist in Wasser stark aufgequollenes Stärkmehl, BERZELIUS; enthält kein Stärkmehl gelöst, SCHLEIDEN, nach PAYEN je nach der Wassermenge gleichzeitig gelöstes Amidon (hüllenfreies Stärkmehl) und ungelöstes, nach GUÉRIN-VARRY gelöstes *Amidine* und *Amidin soluble*, nach GUIBOURT gelöste *Fécule soluble*, nach CAVENTOU neben unverändertem Stärkmehl gelöstes Amidin. — Bildet sich beim Erhitzen des Stärkmehls mit Wasser auf 75—100°; beim Mischen von in kaltem Wasser vertheiltem Stärkmehl mit kochendem Wasser.

Beim Erwärmen mit Wasser erhalten die Stärkmehlkörner zuerst in der Nähe ihres Kerns Risse, dehnen sich dann in der Richtung ihrer dünnsten Schichten aus, werden grade oder zackig gespalten, erscheinen stark ausgedehnt, durchsichtig und trennen schliesslich von ihren inneren Schichten viele kleine, zarte Flocken ab, die sich mit Iod schön blau färben, während die aufgequollenen Körner damit nur weinroth werden. FRITZSCHE. — Beim Erwärmen von Stärkmehl mit Wasser platzen bei 54° einige, bei 59—60 viele Körner am Kern, bei 61° zerreissen einige, bei 62° fast alle, bei 64° alle in Lappen. GUÉRIN-VARRY. Erst bei 56° platzen einige, bei 60° die meisten und erst von 60° tritt eine Bläuung des Wassers mit Iod ein. Die Kleisterbildung erfolgt erst von 72° an, aber schon vorher dringt das heisse Wasser durch Endosmose [auch nach DUTROCHET (*Ann. Sc. nat.* 30, 354)] durch die Hüllen ins Innere des Korns, macht es aufs 30fache aufquellen, die Hülle platzen und den stark aufquellenden Inhalt um so mehr austreten als er Wasser aufgenommen; letzterer wird theilweis gelöst, theilweis beim Erkalten wieder auf die Hüllen niedergeschlagen, wobei Verdickung und Zusammenziehen des Kleisters erfolgt. PAYEN. — Beim Erwärmen von Kartoffelstärkmehl mit Wasser auf 40—50° zeigen die Körnchen abwechselnd dunkle und helle Ringe, bei 60° unter Ausdehnung der Körner und Entfernung der Ringe von einander Kreise kleiner Körnchen; bei 65—70° sind die Körnchen geplatzt und beim Kochen erscheinen sie in unregelmässigen Formen, zusammengefallenen Schläuchen ähnlich. Beim Befeuchten mit Iod erkennt man braun gefärbte, aus Cellulose bestehende Schläuche in einer blauen, scheinbar körnigen Masse. MASCHKE. — Nach GUÉRIN-VARRY löst sich zerriebenes Stärkmehl in kochendem Wasser bis auf 2,12 Proc. Hüllen (*Amidin tégumentaire*), nach GUIBOURT löst es sich bei längerem Kochen mit Wasser vollständig und nur desshalb schwierig, weil die (nicht chemisch verschiedene) Hülle dichter als der Inhalt ist. Nach JACQUELAIN hält die durch langes Kochen mit 500 Th. Wasser bereitete Lösung 10—17 Proc. vom angewandten Stärkmehl als lösliches Stärkmehl.

Der Kleister ist eine durchscheinende Gallerte, um so dicker, je mehr unzersetztes Stärkmehl darin ist. CAVENTOU. Mit gleich viel Wasser gekocht gibt Weizenstärkmehl dünneren Kleister als Kartoffelstärkmehl, Arrowroot dagegen nur unzusammenhängenden Schleim. PFAFF (*N. Tr.* 11, 2, 197). Der gewöhnliche Kleister ist klebend, nicht der aus Reisstärkmehl bereitete, VOGEL, er schmeckt fade und riecht eigenthümlich, wenn aus Weizenstärkmehl bereitet, nicht wenn aus Arrowroot bereitet. OSWALD (*N. Br. Arch.*

40, 166). Stärkmehl aus *Aesculus Hippocastanum* bildet keinen Kleister, sondern nur dicken Schleim. SCHWEIGGER-SEIDEL (*J. pr. Chem.* 5, 227).

Stärkmehlkleister wird beim Stehen an der Luft sauer durch Bildung von Milchsäure, BRACONNOT, einer nicht krystallisirbaren Säure. COLLARD DE MARTIGNY (*J. chim. méd.* 3, 238). Kleister verwandelt sich beim Kochen in Zucker, der nach 1 bis 2 Monaten bei Mittelwärme $^1/_3$ bis $^1/_2$ der angewandten Stärke ausmacht, in Gummi, in wenig veränderte kleisterartige Stärke (Amidine) und bisweilen in eine harzähnliche Materie. Vergl. SAUSSURE (*Ann. Chim. Phys.* 11, 388) und CAVENTOU.

Im *Sonnenlicht* wird Kleister zunächst in eine dem Inulin ähnliche Substanz, dann in Dextrin und Zucker verwandelt. — Die Umwandlung erfolgt im Dunkeln nicht, ausser bei Gegenwart von tartersaurem Eisenoxydkali, dessen Gegenwart auch die Wirkung des Sonnenlichts um $^1/_3$ verstärkt; salpetersaures Uranoxyd verstärkt die Wirkung des Sonnenlichts ums 3—10fache, dagegen schwächen oder vernichten sie milchsaures oder citronensaures Eisenoxydul und Sublimat. NIÈPCE DE ST. VICTOR u. CORVISART (*Compt. rend.* 49, 368; Ausz. *Ann. Pharm.* 113, 112).

Mit Jod. — Stärkmehl färbt sich in Berührung mit Jod blau und bildet Jodstärkmehl, COLIN u. GAULTIER DE CLAUBRY, eine dunkelblau glänzende, leicht zerreibliche Masse, in welcher die Stärkmehlkörner ihre Form unverändert beibehalten haben. FRITZSCHE, SCHACHT (*N. Br. Arch.* 47, 164). Dieses ist als ein Gemenge beider Stoffe zu betrachten, als Stärkmehl, welches durch auf der Oberfläche der Körner fein vertheiltes Jod blau gefärbt ist. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 42, 308) u. A. Es ist nach PAYEN und FRITZSCHE eine Verbindung, 10 At. Stärkmehl auf 1 At. Jod haltend. — Je nach der Bereitung hält Jodstärkmehl 3,2 bis 7,1 Proc. Jod.

Die Bildung der Jodstärke erfolgt auch bei Luftabschluss. PAYEN. Sie erfolgt langsam beim Zusammenreiben von Stärkmehl mit festem Jod, kalter Jodtinctur oder ätherischer Jodlösung, sogleich bei Gegenwart von Wasser oder beim Uebergiessen mit warmer Jodtinctur. Joddampf oder in absolutem Weingeist gelöstes Jod bilden mit trocknem Stärkmehl keine Jodstärke. PAYEN, GOBLEY (*J. chim. med.* 20, 121), LANGLOIS. — Mit Jodkalium versetzter Stärkmehlkleister wird blau gefärbt durch alle Agentien, welche aus Jodmetallen Jod ausscheiden, also durch Chlor, LASSAIGNE, BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 33, 338), WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 47, 166), rauchende Salpetersäure, WALTHER (*Qu. J.* 3, 378), HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 46), Brom, WACKENRODER, Ozon, SCHÖNBEIN (*Pogg.* 75, 356), Vitriolöl, salzsaures Eisenoxyd u. viele andere Körper. Sehr stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd scheidet aus Jodkaliumstärke kein Jod oder nur langsam, aber rasch, wenn bei Abwesenheit freier Säure wenig verdünntes wässriges Eisenoxydulsalz zugesetzt wird. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 112, 281).

Die blaue Färbung des Stärkmehls erfolgt nicht, oder ist weniger rein bei Gegenwart von Gerbsäure, wenig Gallussäure, Brenzgallussäure oder Harn, LÖWE (*J. pr. Chem.* 74, 358), tritt bei Gegenwart von Speichel, Blutserum u. a. Stoffen erst nach dem Vermischen der Stärkmehl haltenden Flüssigkeit mit 1—2 Tropfen weingeistigem Jod, einigen Tropfen wässrigem Kali und Uebersättigen mit Salpetersäure ein. BÉCHAMP (*N. J. Pharm.* 27, 406).

Die blaue Färbung des Stärkmehlkleisters ist noch beim Vermischen mit $^1/_{200000}$, nicht mehr mit $^1/_{400000}$ wässrigem Jod wahrnehmbar (gegen STROMEYER, *Gilb.* 49, 146); ist noch durch Chlor im Stärkmehlkleister zu erkennen bei Gehalt von $^1/_{200000}$ Jod als Jodkalium, LASSAIGNE, durch wenig rauchende Salpetersäure bei Gehalt von $^1/_{100000}$, sehr schwach bei $^1/_{300000}$ Jodkalium, wobei die Bläuung durch beigemengtes Chlorkalium erst verhindert wird, wenn dieses das 10000fache des Jodkaliums übersteigt, WALTHER, bei Gehalt von $^1/_{200000}$ Jod als Jodkalium, tritt bei $^1/_{450000}$—$^1/_{550000}$ Jod als Jodkalium nach einigen Stunden, bei noch weniger Jod gar nicht mehr ein.

Harting. Eine Lösung, welche Stärkmehlkleister und $^1/_{396000}$ bis $^1/_{660000}$ Jod als Jodkalium enthält, zeigt bei 0° die blaue Färbung noch auf Zusatz von untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure, während dieselbe Färbung bei 13° kaum mit $^1/_{330000}$, bei 20° mit $^1/_{264000}$, bei 30° mit $^1/_{132000}$ Jod zu erkennen ist. Ebenso sind mit der Temperatur steigende Jodmengen erforderlich, um wässrigen Kleister zu färben. Fresenius (*Ann. Pharm.* 102, 184; *Lieb. Kopp Jahresber.* 1857, 581).

Reines Jodstärkmehl wird erhalten: 1. Man fügt zu filtrirtem, in concentrirter Salzsäure gelösten Stärkmehlkleister Jod oder weingeistiges Jod, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser, bis dieses gefärbt abläuft und trocknet neben Vitriolöl. Fritzsche. — Ist meistens salzsäurehaltig. Fritzsche, Böttger. — 2. Man mengt jodkaliumhaltigen Kartoffelstärkmehlkleister mit der entsprechenden Menge Chlorwasser, wäscht und trocknet den sich sogleich ausscheidenden Niederschlag. Böttger. Lassaigne zerreibt Kartoffelstärkmehl mit kaltem Wasser, verdünnt und wäscht aus, mischt das Filtrat (welches Lassaigne's Amidin enthält) mit wässrigem oder weingeistigem Jod und verdampft im Vacuum. Das so dargestellte Jodamidin Lassaigne's hält 41,75 Proc. Jod.

Duroy (*Compt. rend.* 51, 1031; *Krit. Zeitschr.* 4, 88), welcher die blaue Jodstärke für gefärbt durch überschüssiges Jod hält, erhält seine farblose Jodstärke, welche aber durch Chlor und Salpetersäure gebläut werden kann, durch Kochen von wässriger blauer Jodstärke bis zur Entfärbung, oder durch Hinstellen mit gewaschener Bierhefe und Eindampfen der entfärbten Lösung. Er entzieht dem Rückstande gebildeten Zucker durch Weingeist, wo die farblose Jodstärke als süsses Gummi bleibt.

Beim Erhitzen in der Retorte färbt sich Jodstärkmehl dunkler, dann heller, lässt wässriges Hydriod, Essigsäure und brenzliches Oel übergehen und Kohle zurück. Pelletier. Im zugeschmolzenen Rohr auf 162° erhitzt schmilzt lufttrocknes Jodstärkmehl vollständig zur durchsichtigen braungelben, nach dem Erkalten glasigen Masse, die sich in kochendem Vitriolöl löst, daraus durch Wasser in braunen Flocken fällbar. Payen. Vergl. Jacquelain.

Dem Sonnenlichte ausgesetzt wird trocknes und wässriges Jodstärkmehl entfärbt, Raspail, Guibourt, Payen; Ozon stellt die Farbe wieder her. Schönbein (*Pogg.* 75, 354).

Jodstärkmehl verhält sich beim Schütteln und Reiben mit Wasser ähnlich wie Stärkmehl. — Ist es aus wässriger Stärke oder nach VII, 553 oben, dargestellt, so löst es sich leicht in kaltem Wasser und wird durch freiwilliges oder Verdunsten im Vacuum unverändert erhalten. Fritzsche. Jessen (*Pogg.* 106, 497) u. A. Es wird aus der wässrigen Lösung durch Weingeist schwieriger als wässrige Stärke, Jessen, durch Hausenblase, Säuren, Salze und durch Erkälten gefällt. Payen. — Die leicht erfolgende Lösung von Lassaigne's Jodamidin in kaltem Wasser ist noch nach 4 Jahren unverändert blau und gefriert bei — 5° zur dunkelblauen Masse, die beim Aufthauen dunkelblaue, in Wasser von 55 bis 60° lösliche Flocken abscheidet. Ein in kaltem Wasser lösliches Jodstärkmehl erhält Seput (*N. J. Pharm.* 21, 202) durch halbstündiges Erhitzen von 1 Th. Jod mit 3 Th. Stärkmehl auf 80 bis 100°, und darauf folgendes Erhitzen unter Umrühren auf 130 bis 140°; Magnes-Lahens (*N. J. Pharm.* 19, 243), durch 2 bis 3stündiges Erhitzen derselben Mischung im Wasserbade und Auswaschen des überschüssigen Jods mit Weingeist. Das so erhaltene Product nennt Seput Joddextrin.

Wird wässrige sehr verdünnte Jodstärke auf 65°, Payen u. Persoz, erhitzt, so verliert sie ihre blaue Farbe und wird farblos, nach dem Erkalten wieder blau, falls nicht durch längeres Kochen alles Jod verflüchtigt ist. Jodstärkmehl bildet mit 100 Th. kochendem Wasser farblosen Kleister, Pelletier, der Joddampf oder -Geruch entwickelt. Fritzsche. Die entfärbte Jodstärke ist frei von Hydriod, Pelletier, Fritzsche, hält Iodsäure, Langlois, und Hydriod, Lassaigne, wird daher, selbst wenn sie beim Erkalten farblos

geblieben, durch Chlor und concentrirte Mineralsäuren wieder blau, LANGLOIS, PELLETIER, auch durch Salze, PAYEN, nicht durch Pflanzensäuren oder verdünnte Mineralsäuren, schweflige oder Kohlensäure. PELLETIER. Concentrirte wässrige Jodstärke entfärbt sich nicht beim Kochen. LANGLOIS. Vergl. JACQUELAIN.

Die Entfärbung der wässrigen Jodstärke durch Erhitzen wird durch Verflüchtigung von Jod hervorgerufen, daher sie (bei conc. Jodstärke) nicht in zugeschmolzenem Rohr eintritt und nicht, wenn man in der Flüssigkeit überschüssiges Jod erhält. Entfernt man das beim Kochen verdampfende Jod durch Einblasen von Luft, so bleibt die Jodstärke nach dem Erkalten farblos; sie färbt sich, wenn die Joddämpfe beim Erkalten wieder verschluckt werden können. Verdünnte Jodstärke im zugeschmolzenen Rohr 30 bis 40 Mal erhitzt, entfärbt sich jedesmal in der Hitze und wird beim Erkalten jedesmal wieder blau, ohne viel blasser zu werden. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 51, 825; *Krit. Zeitschr.* 4, 27). — Dieses stimmt nicht mit meinen Beobachtungen. Als wässrige Jodstärke, die beim Erhitzen im offenen Rohr farblos wurde, im zugeschmolzenen Rohr ins Wasserbad eingesenkt wurde, trat ebenso rasch wie im offenen Entfärbung ein. Die nur kurze Zeit im verschlossenen Rohr erhitzte Jodstärke wurde beim Erkalten wieder blau, nicht die einige Stunden erhitzte. Auf neuen Zusatz von Jod in der Kälte erfolgte Blauwerden, beim darauf folgenden Erhitzen im wieder zugeschmolzenen Rohr Entfärbung, beim Erkälten je nach der Dauer des Erhitzens Blauwerden oder keine Veränderung. Dabei war durch Chlorquecksilber nachweisbares Hydriod gebildet. KR.

Entfärbung des Jodstärkmehls oder der wässrigen Jodstärke bewirken im Allgemeinen alle Reagentien, die Jod in Verbindungen überführen, namentlich: Chlor, worauf Zink und verdünnte Schwefelsäure die Farbe wieder hervorrufen, HENRY u. HUMBERT (*Compt. rend.* 47, 298); Salpetersäure, durch Bildung von Jodsäure und Zerstörung des Stärkmehls, LANGLOIS, WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 47,166); schweflige Säure, Hydrothion, LANGLOIS, arsenige Säure, PISANI; wässriges Ammoniak und Kalilauge, PELLETIER, Säuren rufen die blaue Farbe wieder hervor. Auch Dreifach-Chlorantimon, Chlorarsen, Chlorgold, Eisen-, Mangan-, Zinnoxydulsalze, Silber- und Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydulsalze entfärben Jodstärke. Chlorsilber bildet Jodsilber und freies Chlor und entfärbt Jodstärke. PISANI. Galläpfelaufguss entfärbt Jodstärke, daher Jod einige stärkmehl- und gerbstoffhaltige Wurzeln erst nach Zusatz von Salpetersäure bläut. WACKENRODER. Brenzgallussäure, Holzessig und nach dem Befeuchten mit Essigsäure Tabaksdampf entfärben. LÖWE (*J. pr. Chem.* 74, 353). Schwach blau gefärbtes Stärkmehl wird durch fettes Oel entfärbt. PAYEN. Weingeist und Aether entziehen dem Jodstärkmehl einen Theil des Iods. PAYEN. LANGLOIS.

Versetzt man Stärkmehlkleister a mit Iodtinctur, b mit Jodkalium und (beide oder nur letzteren mit) salpetrigsäurefreier Salpetersäure und lässt auf die Oberfläche beider Mischungen Bromdampf fliessen, so entfärbt derselbe a vollständig, aber erzeugt mit b smaragdgrüne, bei mehr Bromdampf olivengrüne, endlich rothbraune Färbung. Letztere Färbung bringen auch Chlor oder Untersalpetersäure hervor, während Iodkaliumstärkekleister (bei Abwesenheit von freier Salpetersäure) weder durch diese Agentien, noch durch Bromwasser smaragdgrün gefärbt werden kann. J. REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.*).

C. *Mit Brom. — Bromstärkmehl.* — Durch Fällen von Stärkmehllösung in Salzsäure mit wässrigem Brom. — Pomeranzengelbes Pulver; lässt sich nicht ohne Abgabe von Brom trocknen, entfärbt sich schon in der sauren Flüssigkeit von oben nach unten; wird vollständig beim Erhitzen mit Wasser unter Bromverlust entfärbt, beim Erkalten wieder blassgelb. FRITZSCHE.

D. *Mit Säuren.* — Stärkmehlschwefelsäure. — (Vergl. VII, 558).

E. *Mit Basen.* — *Stärkmehl-Baryt.* — Durch Fällen von dünnem Stärkmehlkleister mit Barytwasser. Payen. — Wässriges Chlorbarium gibt keinen Niederschlag. Payen. — Nach $^1/_2$stündigem Kochen von Barytwasser mit Kartoffelstärkmehl scheiden sich beim Erkalten dicke weisse Klumpen von Stärkmehlbaryt ab. Zeise.. — Zusammenhängender, nach einiger Zeit sehr zäher Niederschlag, Payen, der sich nach einiger Zeit in der Fällungsflüssigkeit, Payen, oder bei längerem Auswaschen mit Wasser in diesem löst und aus der Lösung durch Barytwasser wieder fällbar ist. Zeise.

Stärkmehl-Kalk. — Durch Fällen von dünnem Stärkmehlkleister mit Kalkwasser. Braconnot. (*Ann. Chim. Phys.* 4, 372), Payen. Weisse Flocken. Braconnot. Kochender Stärkmehlkleister mit wenigen Tropfen wässrigem Chlorcalcium und wenig wässrigem Kali versetzt, scheidet zuweilen Stärkmehlkalk als Gallerte ab. E. Schmidt (*Ann. Pharm.* 51, 31).

Stärkmehlkleister löst frisch gefällten *phosphorsauren Kalk.* Vauquelin (*J. Phys.* 85, 126). Schmidt.

Stärkmehl-Bleioxyd. *Amilate de plomb.* — *Basisches.* — Man kocht 10 Th. Stärkmehl mit 1200 Th. Wasser, filtrirt, setzt zum kochenden Filtrat 20 Th. vorher mit 40 Th. Wasser verdünntes Ammoniak, fällt damit unter Umrühren eine Lösung von 30 Th. Bleizucker in 200 Th. Wasser und 5 Th. Ammoniak, giesst die überstehende Flüssigkeit nach einer Stunde vom Niederschlag ab, übergiesst diesen nach jedesmaligem Absitzen und Decanthiren in verschlossenen Gefässen 4 Mal mit frischem kochenden Wasser, wäscht auf dem Filter mit kochendem Wasser und trocknet nach dem Abpressen zwischen Papier im Vacuum zuerst neben Kalihydrat, dann nach dem Zerreiben bei 180°. Payen. — Beim Fällen von wässrigem ammoniakfreien Stärkmehl mit ammoniakalischem wässrigen Bleizucker hält der Niederschlag weniger Bleioxyd (54,73 und 56,45 Proc.), Payen, ebenso beim Fällen mit wässrigem basisch-salpetersauren Bleioxyd und Trocknen des Niederschlags im Vacuum bei 100° (28 Proc.). Berzelius. Wässriges Stärkmehl wird auch durch Bleiessig und Bleizucker ohne Ammoniak gefällt, Caventou, nicht durch Bleizucker. Thomson. Trommsdorff.

			Payen. Bei 180°.
24 C	144	19,1	19,40
18 H	18	2,4	2,37
18 O	144	19,2	19,35
4 PbO	446,8	59,3	58,88
$C^{24}H^{18}Pb^2O^{20},2PbO$?	752,8	100,0	100,00

Nach Payen $C^{12}H^9O^9$, 2 PbO, wonach Stärkmehl beim Behandeln mit Bleioxyd und Trocknen bei 180° 1 At. HO gegen PbO abgeben muss. Da aber bei 100° getrockneter Kartoffelstärkmehlkleister mit 2 Th. PbO erst auf 140°, dann auf 180° im Vacuum erhitzt nur Spuren von Wasser abgibt, so kann nach Mulder (*J. pr. Chem.* 15, 300) das PbO, indem es sich mit dem Stärkmehl verbindet, nicht das Wasser ersetzen. — Unter 130° getrocknet enthält Payen's Stärkmehlbleioxyd noch unverändertes Stärkmehl, Spuren von Dextrin, färbt sich bei 160° gelb, bei 179° nach einiger Zeit citronengelb, hat von 129—179° nur 0,5 Proc. Wasser verloren, enthält aber neben unver-

ändertem Stärkmehl noch mehr Dextrin. BERZELIUS. — Geht bei 170—180° nicht in Dextrin über, quillt in heissem Wasser erst auf Zusatz von Säuren auf, wird auch dann erst mit Jod gebläut, dann durch Diastas in Zucker verwandelt. PAYEN.

Wässriger Borax coagulirt Stärkmehlkleister, HÖFER, nicht bei Gegenwart von freier Säure oder weinsaurem Kali. LÖWIG. (*Org. Verb.* 1, 374).

Wässriges *Nickeloxydul-Ammoniak* macht Kartoffelstärkmehl nicht aufquellen und löst es nicht. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 107, 22; *J. pr. Chem.* 73, 370).

Wässriges *schwefelsaures Eisenoxyd* fällt Stärkmehlkleister nicht, PAYEN; dieser schützt Eisenoxydsalze vor Fällung durch Alkalien. H. ROSE.

Stärkmehl ist unlöslich in wässrigem *basisch-schwefelsaurem*, und *basisch-unterschwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak*, SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 72, 111), selbst beim Erhitzen, quillt aber darin stark auf. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 107, 23; *J. pr. Chem.* 73, 370). Das Vermögen der Lösung Stärkmehl aufquellen zu machen ist begrenzt; ihre Einwirkung schreitet von aussen nach innen fort und lässt die aufgequollenen Stärkmehlkörner dunkler erscheinen, als die sie umgebende Flüssigkeit. CRAMER (*Chem. Centrbl.* 1858, 57; *J. pr. Chem.* 73, 13). — Weizenstärkmehl bildet mit wässrigem schwefelsauren Kupferoxydammoniak übergossen unter starkem Aufschwellen seiner Körner eine unlösliche, violette Verbindung (*Amylate de cuivre*), die 12,75 Proc. Kupferoxyd enthält und welcher wässriges Ammoniak langsam die Farbe und Kupfer entzieht. Mit kalten schwachen Säuren übergossen schwillt die Verbindung stark auf und löst sich schliesslich bis auf die vergrösserten Hüllen der Stärkmehlkörner. PAYEN (*Compt. rend.* 48, 67).

Mit wässrigem *salpetersauren Silberoxyd* gibt mit Wasser gekochtes Stärkmehl einen Niederschlag, der mit Arrowroot stärker und dunkler, als mit Kartoffelstärkmehl ausfällt. SCHMIDT (*N. Br. Arch.* 19, 195). — Stärkmehl mit 90 Th. Wasser gekocht löst salpetersaures Silberoxyd. THOMSON.

Stärkmehlkleister aus 1 Th. Stärkmehl mit 90 Th. Wasser bereitet, fällt nicht: *Kobaltoxyd-*, *Zinkoxyd-*, *Zinnoxydul-*, *Eisenoxydul-*, *Eisenoxyd-* und *Kupferoxyd-Salze*, *salpetersaures Bleioxyd*, *salpetersaures Quecksilberoxyd*, *Dreifach-Chlorgold* und *Chlorplatin*, THOMSON; aus 1 Th. Weizenstärkmehl und 50 Th. Wasser bereitet, nicht *salpetersaures Uranoxyd*, *schwefelsaures Manganoxydul*, *Brechweinstein*, *salpetersaures Zink*, *Chlorcadmium*, *Chlorzinn*, *Anderthalbchloreisen*, *Kobalt*, *Nickel-*, *Kupfer-*, und *Silber-Oxydsalze*, nicht *salpetersaures Quecksilberoxydul*, *Dreifach-Chlorgold*, *Chlorplatin* und *Chlorpalladium*. TROMMSDORFF (*Taschenb.* 1824, 24). Auf 50° erhitzter dünner Stärkmehlkleister fällt wässrige *essigsaure Thonerde* und wässrigen *Eisenvitriol* nicht, aber erzeugt in *salpetersaurem Quecksilberoxydul* schwache Trübung. BERZELIUS.

In dünnem Stärkmehlkleister erzeugt *Galläpfelaufguss* reichliche graue Flocken, THOMSON, PAYEN u. PERSOZ, die sich beim Auswaschen mit Weingeist theilweis, THOMSON, vollständig und auch beim Auswaschen mit kaltem Wasser zerlegen und Stärkmehl zurücklassen. KALINOWSKY (*J. pr. Chem.* 35, 201). Die Flocken verschwinden über 49°, erscheinen unter 49° wieder und lösen sich in überschüssigem Galläpfelaufguss. THOMSON. Sie lösen sich anfangs bei langsamem Zusatz von Galläpfelaufguss, später nicht mehr und auch in vielem Wasser nicht und setzen sich bei mehr Galläpfelaufguss ab. PAYEN. Der getrocknete Niederschlag ist braungelb, durchscheinend, spröde, schmeckt herbe. THOMSON. Geschmacklos. KALINOWSKY.

Stärkmehl löst sich weder in *Weingeist*, *Aether*, noch *flüchtigen* oder *fetten Oelen*. Dem unreinen Stärkmehl entziehen diese Lösungsmittel Blattgrün, Wachs oder Fett. — Mit *Glycerin* übergossen quillt Stärkmehl auf. CAP u. GAROT (*N. J. Pharm.* 26, 81).

Anhang zum Stärkmehl.

1. Lösliches Stärkmehl von BÉCHAMP.

Von BÉCHAMP als besondere Substanz vom gemeinen Stärkmehl und Dextrin unterschieden. Ist nach ihm der von BIOT ursprünglich als Dextrin unterschiedene (nicht der jetzt so benannte) Körper. Ueber MASCHKE's lösliches Stärkmehl vergl. VII, 540.

Bildung. Heisse verdünnte Säuren, Diastas, kalte oder erwärmte concentrirte Säuren und kochende Chlorzinklösung bilden aus Stärkmehl lösliches Stärkmehl. — Beim Einwirken verdünnter Säuren oder Diastas auf Stärkmehl erfolgt zunächst seine Desorganisation, dann die Bildung einer mit Jod sich nicht direct bläuenden Substanz (SAUSSURE's *Ligneux amylacé*), dann einer nur in 80° heissem Wasser löslichen Substanz, die sich beim Erkalten der Lösung wieder abscheidet [JACQUELAIN's *Granules de fécule*, SCHULZE's *Amidulin* (*J. pr. Chem.* 44, 178)] und darauf die Bildung des löslichen Stärkmehls. — Entsteht beim Einwirken von Eisessig auf Stärkmehl ohne vorhergehende Desorganisation. BÉCHAMP. — Aus Xyloïdin wird durch Behandeln mit wässrigem Einfach-Chloreisen lösliches Stärkmehl erhalten. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 37, 134).

Darstellung. Man lässt Diastas oder verdünnte Schwefelsäure so lange auf Stärkmehlkleister einwirken, bis Iod das Gemenge nicht mehr blau, sondern violett färbt, sättigt mit kohlensaurem Baryt, oder unterbricht die Einwirkung des Diastas durch Aufkochen, fällt das Filtrat mit Weingeist, wäscht den Niederschlag mit Weingeist und trocknet ihn. — 2. Man erhitzt 1 Th. Stärkmehl mit 4 Th. Eisessig 6 Stunden auf 100° im zugeschmolzenen Rohr, und trocknet den auf einem Filter mit Weingeist gewaschenen Inhalt. — 3. Man lässt Stärkmehl mit 2 Th. gemeiner und 1 Th. rauchender Salpetersäure übergossen in einem bedeckten Gefässe bei 18—22° stehen, bis eine klare durchsichtige Masse entstanden, oder erhitzt ein dickes Gemenge von Stärkmehl und Salpetersäure bis zur Entwicklung rother Dämpfe, mischt in beiden Fällen mit Weingeist und trocknet den mit Weingeist gewaschenen unlöslichen Rückstand neben Vitriolöl. — 4. Man reibt 3 Th. Stärkmehl mit 2 Th. Vitriolöl zusammen, übergiesst den zähen weissen Brei nach $^1/_2$ Stunde mit Weingeist und reinigt den unlöslichen Rückstand durch Waschen mit Weingeist, Lösen in Wasser und Fällen der Lösung mit Weingeist.

Eigenschaften. Weisses Pulver; durch Verdampfen der wässrigen Lösung erhalten: gummige, durchsichtige Masse. Mit Eisessig dargestellt: vom Stärkmehl im Ansehen nicht verschieden. — Rotationsvermögen $[\alpha] = 211^0$ rechts. BÉCHAMP. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 495).

			Béchamp. Bei 20°.
24 C	144	44,44	44,34
20 H	20	6,17	6,44
20 O	160	49,39	49,22
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	100,00

Wird bei weiterer Einwirkung der zu seiner Darstellung angewandten verdünnten Säuren oder des Diastas in Dextrin, Zucker und nicht gährungsfähiges Amylin verwandelt, durch Vitriolöl oder Chlorzink kaum oder nicht in Dextrin und Zucker übergeführt.

Lösliches Stärkmehl löst sich leicht in *kaltem* und *heissem Wasser*. — Die Lösung trübt sich nicht beim Erkalten oder beim Verdampfen zum Syrup und verändert beim Stehen ihr Rotationsvermögen nicht.

Wird ebenso wie seine Lösung durch *Jod* gebläut, lösliches Jodstärkmehl bildend. Wird aus der wässrigen Lösung durch *Kalk-* und *Barytwasser*, durch *Weingeist* und *Gerbstoff* gefällt. Béchamp.

2. Stärkmehlschwefelsäure.

Fehling. *Ann. Pharm.* 55, 13.
Blondeau de Carolles. *Rév. scient.* 15, 69; Ausz. *J. pr. Chem.* 33, 439; *Ann. Pharm.* 52, 416.

Hauptsächlich in Verbindung mit Basen bekannt. — Beim Einwirken von Vitriolöl auf Stärkmehl (vergl. VII, 542) entstehen Verbindungen, welche auf 2 At. Schwefelsäure je nach Menge des Vitriolöls, Dauer der Einwirkung und der dabei innegehaltenen Temperatur 12 bis 44 At. C und 12 bis 39 At. H und O enthalten. Vergl. Barytsalz. Fehling. Das bei 8 bis 10tägiger Einwirkung von Vitriolöl auf Stärkmehl erhaltene Product hält ausser Stärkmehlschwefelsäure auch Dextrin und Zucker. Fehling.

Die *wässrige Säure* wird aus dem Bleisalz durch Zerlegen mit Hydrothion erhalten. Beim Verdunsten des vom Schwefelblei getrennten Filtrats im Vacuum bei 10° bleibt weisse, nicht krystallische, saure zerfliessliche Masse, deren concentrirte Lösung sich bei 100° schwärzt und sich auch bei Mittelwärme leicht, wohl unter Bildung von Schwefelsäure, Dextrin und Zucker zerlegt. Fehling.

Wird die durch Eintragen von Stärkmehl in Vitriolöl erhaltene und mit Wasser verdünnte Lösung mit kohlensauren alkalischen Erden oder Metalloxyden neutralisirt, so werden die *stärkmehlschwefelsauren Salze* erhalten. Diese sind amorph, entwickeln beim Erhitzen unter Aufblähen Dämpfe von Essigschwefelsäure, werden unter Bildung von Salzsäure durch Chlor zersetzt und lösen sich leicht in Wasser. Blondeau.

Stärkmehlschwefelsaurer Baryt. — Wird die durch Eintragen von Stärkmehl in Vitriolöl erhaltene mit Wasser verdünnte Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Filtrat im Luftstrome bei 25° verdunstet, so bleiben nicht krystallische Barytsalze, die nach dem Trocknen im Vacuum 3 bis 4 Stunden bei 100°

ohne Veränderung getrocknet werden können, sich leicht in Wasser lösen und beim Erwärmen damit schwefelsauren Baryt abscheiden. Diese Barytsalze werden je nach der Menge des angewandten Vitriolöls und nach der Zeit, welche dasselbe mit dem Stärkmehl in Berührung blieb, von verschiedener Zusammensetzung erhalten.

a. Bei 12stündigem Einwirken von $2\frac{1}{2}$ Th. Vitriolöl auf 1 Th. Stärkmehl = $C^{12}H^{11}O^{11}$, SO^3, $BaOSO^3$; b, bei 24stündigem Einwirken derselben Menge Vitriolöl auf Stärkmehl = $C^{16}H^{14}O^{14}$, SO^3, $BaOSO^3$; c, bei 3stündigem Einwirken von $1\frac{1}{2}$ Vitriolöl auf 1 Stärkmehl = $C^{20}H^{16}O^{16}$, SO^3, $BaOSO^3$; d, bei 24stündigem Einwirken von 2 Vitriolöl auf 1 Stärkmehl = $C^{24}H^{20}O^{20}$, SO^3,$BaOSO^3$; e, bei 48stündigem Einwirken von $1\frac{1}{2}$ Vitriolöl auf 1 Stärkmehl = $C^{28}H^{24}O^{24}$, SO^3, $BaOSO^3$; f, bei 48stündigem Einwirken von $2\frac{1}{2}$ Vitriolöl auf 1 Stärkmehl = $C^{32}H^{26}O^{26}$, SO^3, $BaOSO^3$; g, bei 72stündigem Einwirken von $1\frac{1}{2}$ Vitriolöl auf 1 Stärkmehl = $C^{36}H^{30}O^{30}$, SO^3, $BaOSO^3$; h, bei 60stündigem Einwirken von $2\frac{1}{2}$ Vitriolöl auf 1 Stärkmehl = $C^{40}H^{32}O^{32}$, SO^3, $BaOSO^3$; i, bei $1\frac{1}{2}$stündigem Einwirken von $1\frac{1}{2}$ Vitriolöl auf 1 Stärkmehl = $C^{44}H^{38}O^{38}$, SO^3, $BaOSO^3$. FEHLING.

FEHLING.

Bei 100° getrocknet.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
C	22,28	25,25	28,19	29,82	31,62	33,61	31,68	35,27	35,2
H	3,80	3,87	4,32	4,40	4,86	4,99	5,15	4,92	5,4
O	—	29,42	30,73	33,41	35,38	—	—	—	—
SO^3	—	10,56	9,46	8,27	7,18	—	—	—	—
BaO,SO^3	35,33	30,90	27,30	24,10	20,96	19,87	16,65	17,17	15,1
	—	100,00	100,00	100,00	100,00	—	—	—	—

Stärkmehlschwefelsaurer Kalk. — Durch Sättigen der Lösung von Stärkmehl in Vitriolöl mit kohlensaurem Kalk und Verdampfen des Filtrats. — a. nachdem Vitriolöl einige Zeit auf Stärkmehl eingewirkt hatte = $C^{24}H^{24}O^{24}$, SO^3, $CaOSO^3$, 2HO, gleicht dem arabischen Gummi, BLONDEAU DE CAROLLES; b. nachdem ein Gemenge von 1 Th. Stärkmehl und 2 Th. Vitriolöl sogleich verdünnt, mit kohlensaurem Kalk gesättigt, das zum Syrup eingedampfte Filtrat mit viel Weingeist gefällt und der entstandene zähe Niederschlag mit Weingeist gewaschen im Vacuum getrocknet war; c. nachdem das Gemenge 24 Stunden, d. nachdem es 7 Tage gestanden und wie b behandelt war = $C^{32}H^{32}O^{32}$, CaO, S^2O^5, KALINOWSKY, aber nach GERHARDT (*N. J. Pharm.* 8, 309) $C^{24}H^{23}CaO^{24}$, $2SO^3$.

	BLONDEAU DE CAROLLES.	v. KALINOWSKY.		
	a.	b.	c.	d.
	Bei 30—40° im Vacuum.	Neben Vitriolöl im Vacuum.		
C	29,49	34,43	34,94	33,78
H	5,22	5,64	5,70	5,68
O	43,61	37,61	37,76	42,79
CaO	5,68	5,65	5,20	4,75
SO^3	16,00	16,67	16,40	13,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

Stärkmehlschwefelsaures Bleioxyd. — Wird, wenn die Lösung von Stärkmehl in Vitriolöl sogleich mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, von der Zusammensetzung a, = $C^{36}H^{36}O^{36}$, SO^3,

$PbOSO^3$, 2HO, nach 36stündigem Stehen als b erhalten = $C^{24}H^{24}O^{24}$, SO^3, PbO SO^3, 2HO. Blondeau de Carolles.

Blondeau de Carolles.	a.	b.
	Bei 30—40°	im Vacuum.
C	28,31	24,98
H	5,00	4,48
O	40,23	36,81
PbO	15,40	14,11
SO^3	11,06	19,62
	100,00	100,00

3. Xyloïdin.

Braconnot (1833). *Ann. Chim. Phys.* 52, 290; *Pogg.* 29, 176; *Ann. Pharm.* 7, 245; Ausz. *Schw.* 68, 368.
Liebig. *Ann. Pharm.* 7, 249.
Payen. *N. Ann. Sc. nat. botan.* 10, 161.
Pelouze. *Compt. rend.* 7, 713; *J. pr. Chem.* 16, 168. — *Compt. rend.* 23, 890; *J. pr. Chem.* 40, 200.
Gladstone. *Mem. Chem. Soc.* 3, 412. — *Pharm. J. Trans.* 13, 215.
Bouijs-Ballot. *Scheik. Onderzoek. Utrecht. Nro.* 3; *J. pr. Chem.* 31, 209; *Ann. Pharm.* 45, 47.
Béchamp. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 338; Ausz. *Compt, rend.* 41, 817; *J. pr. Chem.* 68, 51.

Explosives Stärkmehl. Nitramidine. Pyroxam. Amidon mononitré. Fécule nitrique.

Von Braconnot 1833 entdeckt und benannt, von Pelouze untersucht.

Bildung. Beim Einwirken von concentrirter Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. (oder rother rauchender Salpetersäure, Liebig, Gladstone) auf Stärkmehl in der Kälte. Braconnot, Pelouze. Salpetersäure von 1,414 spec. Gew. bildet mit Stärkmehl noch Xyloïdin, nicht aber schwächere. Gladstone. — Beim Einwirken von concentrirter Salpetersäure auf Glycogen. Pelouze (*Compt. rend.* 44, 1321; *J. pr. Chem.* 73, 249).

Bei mässigem Erwärmen von Holzsägespänen, Leinen oder Baumwolle mit conc. Salpetersäure entsteht mit Xyloïdin übereinkommendes Product. Braconnot. Payen. Conc. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. löst Baumwolle bei 30 bis 35° zum dicken klaren Schleim, aus dem Wasser Xyloïdin fällt. de Vrij. (*Compt. rend.* 24, 19). Die Identität dieser Producte mit Xyloïdin erscheint zweifelhaft. Kr.

Darstellung. Man löst Stärkmehl in concentrirter, oder rauchender kalter Salpetersäure, mischt die schleimige Lösung sogleich mit Wasser, wäscht die niedergefallene, zähe, durchsichtige Masse mit Wasser und trocknet sie gut aus. — Die Menge des Xyloïdins kommt der des angewandten Stärkmehls gleich, Braconnot, sie beträgt 128—130 Proc. des letzteren, wenn die Lösung sogleich mit Wasser gemischt wird. Pelouze. — Das Stärkmehl muss im Glasmörser zerrieben, in kleinen Antheilen, jedoch schnell und innig mit rauchender Salpetersäure gemischt, und die durchscheinende gallertartige Lösung sogleich mit Wasser verdünnt werden, wobei grobkörniges Xyloïdin niederfällt. Ballot.

Eigenschaften. Weisses Pulver. Grobkörnig, Ballot, sandig, aus zähen, milchglasartigen Blättchen bestehend. Reinsch (*N. Repert.* 3, 18).

Geschmacklos. BRACONNOT. LIEBIG. Schmeckt kaum bitterlich. REINSCH. Neutral. BRACONNOT. Wirkt giftig, BAKER EDWARDS (*Chem. Centr.* 1859, 48).

						GLADSTONE.	BOUIJS BALLOT. Mittel. Bei 120°.	PETTENKOFER.
Berechnung nach LAURENT.								
24 C	144	39,02	24 C	144	34,78	30,97	37,02	36,76
19 H	19	5,15	18 H	18	4,34	4,35	4,82	4,79
N	14	3,79	2 N	28	6,76	—	5,53	5,65
24 O	192	52,04	28 O	224	54,12	—	52,43	52,80
$C^{24}XH^{19}O^{20}$	369	100,00	$C^{24}X^2H^{18}O^{20}$	414	100,00	—	100,00	100,00

Nach PELOUZE u. A. $C^{12}H^9NO^{14}$ oder $C^{12}H^9O^9,NO^5$, nach LAURENT (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 374) $C^{24}XH^{19}O^{20}$ oder $C^{24}X^2H^{18}O^{20}$. — Ist nach BALLOT zufolge seines Verhaltens gegen Alkalien (vergl. Zers.) ein Gemenge von 2 verschiedenen Stoffen, wie auch BÉCHAMP (*Compt. rend.* 51, 255) die Existenz eines Mono- und Dinitrostärkmehls (beide in 2 verschiedenen Zuständen auftretend, mit einem Rotationsvermögen, welches dem Gehalt an löslichem Stärkmehl entspricht und in dieses zurückführbar) anzeigt, ohne Näheres hinzuzufügen.

Zersetzungen. 1. *Freiwillige Zersetzung.* Sechs Jahre aufbewahrtes Xyloïdin begann plötzlich Gase zu entwickeln, darunter Hydrocyan und liess nach wenigen Wochen wenig zähe Flüssigkeit. GLADSTONE. — 2. Verpufft beim Erhitzen schwach, BRACONNOT, wenig salpetrige Säure entwickelnd, LIEBIG, nicht durch Druck oder Stoss. PELOUZE. Schmilzt beim Erhitzen auf Papier und verkohlt, ohne dieses zu entzünden. BRACONNOT. Entzündet sich bei 180° PELOUZE, 182 GLADSTONE, 180—190 BÉCHAMP, nach PELOUZE keine, nach BÉCHAMP viel Kohle lassend. — Bei der trocknen Destillation geht gefärbtes, Essigsäure haltendes Destillat über, während $^1/_6$ Kohle bleibt. BRACONNOT, PELOUZE.

3. Wird von *Salpetersäure* von 1,25 spec. Gew. oder stärkerer gelöst. Die Lösung in Salpetersäure von 1,414 spec. Gew. färbt sich gelbroth, scheidet nach einigen Tagen auf Wasserzusatz kein Xyloïdin mehr aus und enthält eine zerfliessliche, der Zuckersäure (V, 885) ähnliche Säure, die sich auch beim Kochen von Stärkmehl mit concentrirter Salpetersäure bildet und beim Erwärmen leicht in eine andere schwarze Säure umsetzt, welche beim Kochen mit Salpetersäure sich ohne Kohlensäureentwicklung in Kleesäure verwandelt. PELOUZE. PAYEN. — In *rauchender Salpetersäure* gelöstes Xyloïdin wird durch Vermischen der Lösung mit gleichviel Vitriolöl als Pyroxylin abgeschieden. COTTEREAU (*Compt. rend.* 24, 205). — 4. Gibt mit *Vitriolöl* farblose, auf Wasserzusatz kein Xyloïdin ausscheidende Lösung, BRACONNOT, die Indigolösung leicht und rasch entfärbt und mit Kupfer Salpetergas entwickelt. LIEBIG. — 5. Verwandelt sich mit warmem wässrigen *Einfachchloreisen* behandelt unter Salpetergasentwicklung in lösliches Stärkmehl. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 37, 134. — *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 458). Mit *Eisenvitriol* in Berührung zeigt Xyloïdin die Färbung der salpetersauren Salze. COTTEREAU. (*Compt. rend.* 23, 1157).

6. Xyloïdin wird von wässrigen *Alkalien* nicht gelöst, PELOUZE, BÉCHAMP, es wird darin durchscheinend und klebend. BRACONNOT. — Es löst sich darin nach BALLOT theilweis. Der in schwachen wässrigen Alkalien (nicht in Ammoniak) lösliche Theil hält nach dem Fällen mit Essig-

säure und Waschen des flockigen Niederschlags mit Essigsäure 38,01 Proc. C und 4,94 H ($C^{12}H^9NO^{12}$); der ungelöst gebliebene, zu Boden sinkende und nach sorgfältigem Waschen weiss und pulvrig erscheinende Theil 36,94 Proc. C und 4,51 H ($C^{12}H^9NO^{12}$). — Mit Weingeist und dann mit schwachem wässrigen Kali ausgezogenes Xyloïdin hält 37,32 Proc. C und 5,17 H. BALLOT.

Verbindungen. Xyloïdin löst sich nicht in *Wasser*. BRACONNOT, PELOUZE. Es erweicht in kochendem Wasser. BRACONNOT.

Entfärbt weingeistiges *Jod*, eine gelbe Verbindung bildend. BRACONNOT. BALLOT. Verbindet sich nicht mit *Brom*. BRACONNOT.

Löst sich in concentrirter *Salzsäure* besonders beim Erwärmen, BRACONNOT, GLADSTONE, unter rascher Zersetzung, BÉCHAMP; in *Eisessig* (selbst in kaltem, BÉCHAMP) bei mässigem Erwärmen zum dicken Schleim, der auf Wasserzusatz gerinnt und beim Verdunsten farblosen Firniss lässt. BRACONNOT. Aus Baumwolle dargestelltes Xyloïdin scheidet sich beim Fällen seiner Lösung in Essigsäure als geronnene Masse, aus Stärkmehl dargestelltes als Pulver ab. DE VRIJ.

Löst sich nicht in wässrigem *Ammoniak*. BRACONNOT. BALLOT.

Löst sich weder in *Weingeist*, *Aether*, BRACONNOT, noch *Aetherweingeist*. BÉCHAMP. Es bildet mit wasserfreiem Aether Gallerte, die beim Verdunsten zur weissen undurchsichtigen Haut eintrocknet. SCHÖNBEIN u. BÖTTGER (*Pogg.* 70, 320). Mit Salpetersäure dargestelltes Xyloïdin löst sich in Aether, mit Salpeterschwefelsäure dargestelltes in Aetherweingeist. FLORES DOMONTE u. MÉNARD (*Compt. rend.* 23, 86).

Inulin.



$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$.

VALENTIN ROSE (1804). *A. Gehl.* 3, 217.
JOHN. *Dessen chemische Schriften* 4, 73.
GAULTIER DE CLAUBRY. *Ann. Chim.* 94, 200.
PAYEN. *J. Pharm.* 9, 383. — *Ann. Chim. Phys.* 26, 102; *Repert.* 18, 53; *Ann. des scienc. nat. Bot.* 1840, 91.
STRATINGH. *Repert.* 21, 418.
MULDER. *Ann. Pharm.* 28, 278; *J. pr. Chem.* 15, 299.
PARNELL. *Ed. Mag. J.* 17, 126; *Ann. Pharm.* 39, 213; *J. pr. Chem.* 26, 140.
CROOCKWIT. *Ann. Pharm.* 45, 184; Ausz. *J. pr. Chem.* 28, 316.
WOSKRESSENSKY. *Petersb. Acad. Bull.* 5, Nr. 3; *J. pr. Chem.* 37, 309.
BOUCHARDAT. *Compt. rend.* 25, 274; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 782.
TH. ANDERSON. *N. Ed. Phil. J.* 7, 136; *J. pr. Chem.* 47, 449.
THIRAULT. *N. J. Pharm.* 25, 205; *J. pr. Chem.* 62, 253; *Pharm. Centr.* 1854, 366.
DUBRUNFAUT. *Compt. rend.* 42, 803; *J. pr. Chem.* 69, 208. *Inst.* 1856, 174.

Helenin, JOHN; *Alantin*, *Menyanthin*, TROMMSDORFF; *Dahlin*, PAYEN; *Synantherin*, *Sinistrin*, MARQUART (*Ann. Pharm.* 10, 92). — BRACONNOT's *Datiscin* wurde früher irrthümlich für Inulin gehalten. — Von VAL. ROSE 1804 entdeckt.

Vorkommen. Nach MULDER und WOSKRESSENSKY ein allgemein verbreiteter Pflanzenbestandtheil; findet sich namentlich in den Wurzeln von *Inula Helenium*, ROSE; von *Angelica Archangelica* (nicht nach BUCHHOLZ und BUCHNER), *Anthemis Pyrethrum*, JOHN, *Colchicum autumnale*, PELLETIER u. CAVENTOU, *Leontodon taraxacum*, MULDER, HERBERGER (*Repert.* 52, 399), FRICKHINGER (*Repert.* 73, 45); *Cichorium intybus*, WOSKRESSENSKY; in den Wurzelknollen von *Dahlia pinnata* (nicht im Frühjahr, WOSKRES-

SENSKY), PAYEN, *Helianthus tuberosus*, BRACONNOT; in den Stengeln von *Solanum Dulcamara* im Frühjahr, nicht im Herbst, JONAS (*N. Br. Arch.* 42, 130); *Menyanthes trifoliata*, TROMMSDORFF; in der Hirschbrunst, BILTZ; in der Lerp-Manna (von *Eucalyptus dumosa*) zu 13,8 Proc. ANDERSON. — *Lichen fraxineus* und *fastigiatus* enthalten nach BERZELIUS Inulin, Lichenin oder einen ähnlichen Stoff. — Die Samen von *Helianthus annuus* enthalten einen in kaltem Wasser und Weingeist unlöslichen, nicht gährungsfähigen Stoff, der erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren Kupferoxydkali reducirt, wohl Inulin. LUDWIG u. KROMAYER (*N. Br. Arch.* 99, 17).

Darstellung. A. *Aus Alantwurzeln.* — Man kocht mit viel Wasser aus, verdampft den Auszug, zieht das Extract mit kaltem Wasser aus und wäscht das dabei zurückbleibende Inulin. GAULTIER. STRATINGH. — Man erschöpft im Verdrängungsapparat mit heissem Wasser, verdunstet den concentrirten Auszug auf 10—12° Bé., versetzt mit 2 Th. Weingeist von 81° und reinigt das hierbei niederfallende Inulin durch nochmaliges Fällen mit Weingeist aus seiner concentrirten und mit Thierkohle entfärbten Lösung. THIRAULT. — Bereits mit Weingeist erschöpfte Alantwurzeln kocht KÖHNKE (*N. Br. Arch.* 39, 289) mit Wasser aus, verdampft den filtrirten Auszug auf 1/3 bis 1/4, versetzt mit Weingeist bis zur entstehenden Trübung, sammelt nach mehreren Tagen das ausgeschiedene blassgelbe Inulin und reinigt durch Lösen in heissem Wasser, Erkälten und Waschen des ausgeschiedenen Inulins mit warmem Weingeist. — Man entzieht dem aus Alantwurzeln dargestellten Inulin beigemengtes Helenin durch Auskochen mit Weingeist. CROOCKWIT.

B. *Aus Erdäpfeln* oder *Dahlienknollen.* — 1. Man löst das aus dem ausgepressten Saft der Erdäpfel in der Kälte niederfallende Satzmehl in heissem Wasser, filtrirt, verdunstet und erkältet, wo Inulin niederfällt. BRACONNOT. — 2. Man lässt den fast klaren ausgepressten Saft der Dahlienknollen einige Stunden stehen, wobei er durch Abscheiden von Inulin zum steifen Brei erstarrt, den man auswäscht und trocknet. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 163). — 3. Man wäscht zum Brei zerriebene Dahlienknollen auf einem Haarsieb so lange unter einem dünnen Wasserstrahl aus, als noch milchige Flüssigkeit abläuft und sammelt das daraus beim Stehen sich absetzende Inulin; oder im Fall es sich schwierig zu Boden setzt, erhitzt man die trübe Flüssigkeit zum Sieden, schäumt das gerinnende Pflanzeneiweiss ab und erkältet, wo nach einigen Tagen dicker weisser, leicht auszuwaschender Brei niederfällt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 2, 235). — Wurzeln von *Dahlia pinnata* geben in dieser Weise kein Inulin; wohl aber scheidet es sich als weisses Satzmehl ab, wenn man den wässrigen Auszug frischer, in Scheiben geschnittener, getrockneter und gepulverter Dahlienknollen eindampft und das Extract mit Wasser verdünnt. WITTSTEIN (*Repert.* 71, 362). — 4. Man wäscht zu Brei zerriebene Dahlienknollen auf Leinen oder Wollenzeug mit kaltem Wasser aus, kocht den Rückstand mit 2 Th. Wasser und etwas Kreide 1/2 Stunde lang, seiht ab, presst aus, verdunstet den Auszug nach dem Entfärben mit Thierkohle und Klären mit Eiweiſs bis zum entstehenden Häutchen, wäscht das beim Erkalten niederfallende Inulin mit kaltem

Wasser und reinigt es durch Lösen in heissem Wasser und Erkälten. PAYEN. PARNELL verwendet entschälte ausgewaschene Dahlienknollen, kocht sie mit 5 Th. Wasser 1 ½ Stunde lang und reinigt das aus dem eingedampften Extract sich ausscheidende Inulin durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Weingeist. CROOCKWIT reinigt das so gewonnene Inulin durch Auskochen mit Weingeist.

Das in den Dahlienknollen enthaltene, nach LIEBIG's Methode unverändert zu gewinnende Inulin nennt MARQUART (*Ann. Pharm.* 10, 92) *Synantherin*, das mit heissem Wasser nach PAYEN's Methode daraus abgeschiedene Inulin aber *Sinistrin*. Ersteres bildet kleine Kügelchen, dessen Hüllen durch Einwirkung des heissen Wassers zerreissen und ihren Inhalt, das Sinistrin, unter Hinterlassung der Hüllen austreten lassen. Mit kaltem Wasser abgeschiedenes Inulin ist demnach natürlich vorkommendes Synantherin, mit heissem Wasser gewonnenes aber verändertes Synantherin oder Sinistrin.

C. *Aus Löwenzahnwurzeln.* — Aehnlich wie aus Dahlienknollen. WITTSTEIN (*Repert.* 71, 362). HERBERGER (*Repert.* 52, 399).

D. *Aus Cichorienwurzeln.* — Man fällt die wässrige Abkochung mit Bleizucker, verdunstet das mit Hydrothion von Blei befreite Filtrat bis zum entstehenden Häutchen und reinigt das daraus sich abscheidende Inulin durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Weingeist. WOSKRESSENSKY.

E. *Aus Lerp-Manna.* — Man erschöpft sie mit kochendem Weingeist, kocht den aus Stärkmehl, Cellulose und Inulin bestehenden Rückstand mit Wasser aus, sammelt das beim Erkalten des filtrirten Auszugs niederfallende Inulin und wäscht es, bis das Waschwasser keine Reaction auf Stärke mehr gibt. ANDERSON.

Eigenschaften. Zartes, weisses, dem Stärkmehl ähnliches Pulver, WOSKRESSENSKY, DUBRUNFAUT, aus mikroskopischen Körnern von der Form und ⅓ der Grösse der Stärkmehlkörner bestehend. BAUMANN. Auf Glas oder Porcellan getrocknet durchscheinende, spröde, in Wasser aufgequollen blendend weisse Masse. LIEBIG. Leicht zerreiblich. PARNELL. Hornartig; aber matt weiss, wenn man vor dem Trocknen Weingeist zufügte, PAYEN, gummiartig. PARNELL. DUBRUNFAUT. MARQUARTS Synantherin ist eine hellbraune, durchscheinende hornartige Masse; sein Sinistrin eine weisse, fast durchsichtige hornartige Masse. — Spec. Gew. 1,356 PAYEN, 1,462 DUBRUNFAUT. — Klebt an den Zähnen und an feuchtem Papier. — Sehr hygroskopisch. DUBRUNFAUT. — Geschmacklos. PARNELL. Geruchlos. — Rotationsvermögen = 34°,42 links. DUBRUNFAUT.

			PAYEN.		MULDER.		PARNELL.
			Bei 150°	Bei 170°	Bei 120°	Bei 120°	Lufttrocken.
			a.	b.	c.	d.	e.
24 C	144	44,44	44,55	44,19	44,13	43,80	43,37
20 H	20	6,17	6,12	6,17	6,19	6,20	6,40
20 O	160	49,39	49,33	49,64	49,68	50,00	50,23
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	CROOCKWIT.		WOSKRESSENSKY.		ANDERSON.	DUBUNFAUT.
	Bei 120—160°		Bei 100—120°		Bei 150°	Bei 100°
	f.	g.	h.	i.	k.	l.
C	43,37	43,48	52,18	49,59	44,03	44,32
H	6,23	6,25	6,86	6,86	6,30	6,19
O	50,20	50,27	40,96	43,55	49,67	49,49
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a normales, b lösliches Inulin aus isländischem Moos; c aus Löwenzahn, d aus Alantwurzeln, e, f und g aus Dahlienknollen, h aus Cichorienwurzeln, i aus Löwenzahnwurzeln, zum Theil oxydirt, k aus Lerpmanna.

Entspricht der Formel $C^{24}H^{20}O^{20}$, PAYEN, MULDER, DUBRUNFAUT; $C^{24}H^{21}O^{21}$ PARNELL; $C^{24}H^{19}O^{14}$ WOSKRESSENSKY; aus Dahlienknollen dargestellt der Formel $C^{24}H^{21}O^{21}$, aus Alantwurzeln $C^{24}H^{20}O^{20}$, $\frac{1}{2}$ HO. CROOCKWIT. — Die Zusammensetzung des Inulins ist verschieden, je nach Abstammung und Gewinnungsmethode, CROOCKWIT, weil es durch gleichzeitig einwirkende Wärme und Wasser oxydirt wird, WOSKRESSENSKY; sie ist stets gleich. DUBRUNFAUT.

Zersetzungen. 1. Bei 100° getrocknetes Inulin verliert beim *Erhitzen* auf 180° nicht an Gewicht, färbt sich gegen 190° gelb und schmilzt unter geringem Gewichtsverlust und einiger Zersetzung. DUBRUNFAUT. — Schmilzt etwas über 100° BRACONNOT, bei 168° ohne Färbung und Gewichtsabnahme und bildet in Wasser und Weingeist lösliches Inulin, PAYEN; eine süsse, leicht in kaltem Wasser lösliche Masse. BRACONNOT. — Verliert bei gelindem Schmelzen Wasser und bildet nach dem Erkalten graue, zu weissem Pulver zerreibliche Schuppen. GAULTIER. — 2. Schmilzt in offenem *Feuer* und verflüchtigt sich in weissen, stechenden, nach gebranntem Zucker riechenden Dämpfen, wenig Kohle (nur bei Gegenwart von Gummi, BRACONNOT) lassend; verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit hellblauer Flamme. V. ROSE. — 3. Liefert beim *Destilliren* braune brenzliche Essigsäure, kein freies brenzliches Oel. ROSE. BRACONNOT.

4. Wird mit *Wasser* auf 100° erhitzt langsam, aber vollständig in nicht krystallisirbaren, DUBRUNFAUT, links rotirenden, BOUCHARDAT, gährungsfähigen Zucker verwandelt. CROOCKWIT. — Die Umwandlung erfolgt schon nach 15stündigem Sieden, CROOCKWIT; nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Digeriren des Inulins mit Wasser lässt das durch starken Weingeist nur wenig fällbare Filtrat beim Verdunsten süsses Gummi. WOSKRESSENSKY. — Erleidet durch längeres Kochen mit Wasser keine Veränderung, BRACONNOT, wird durch öfteres Kochen mit Wasser schleimig, JOHN, in Wasser und Weingeist etwas löslich. PAYEN.

5. Wird beim Kochen mit *Salpetersäure* in Aepfelsäure, Kleesäure, Essigsäure, nicht in Schleimsäure verwandelt. — Seine Lösung in rauchender Salpetersäure wird durch Wasser nicht gefällt. CROOCKWIT. — 6. Wird durch *Vitriolöl* gelb, dann braun, zuletzt verkohlt. PAYEN. — Mit $\frac{1}{25}$ Vitriolöl und viel Wasser 12 Stunden gekocht liefert Inulin wenig bitterschmeckenden Zucker, GAULTIER; liefert mit $\frac{1}{50}$ Vitriolöl und viel Wasser bei 75° digerirt unkrystallisirbaren, gährungsfähigen, in Weingeist von 0,823 spec. Gew. löslichen Zucker, der süsser als Stärkezucker, bei Verwendung verdünnter Phosphorsäure noch süfser, bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ Essigsäure minder süss ist. PAYEN.

Verdünnte Säuren verwandeln Inulin in der Kälte und Wärme in Zucker, PAYEN, BRACONNOT, BOUCHARDAT, DUBRUNFAUT; dabei findet weder Entwicklung noch Aufnahme eines Gases statt. BOUCHARDAT.

7. Wässrige *Arsensäure* löst Inulin beim Erwärmen; nach längerem Einwirken scheidet die erkältete Lösung kein Inulin mehr aus und lässt beim Verdunsten rosenrothe, dann dunkler, endlich schwarz werdende Masse; dabei wird Traubenzucker, dann Humussäure und Ameisensäure gebildet. BAUMANN (*N. Br. Arch.* 37, 264).

8. Wird durch *Bleioxyd* ganz oder theilweis in Glucinsäure verwandelt, die bei Luftzutritt in Apoglucinsäure übergeht. — War-

mes wässriges Inulin reducirt *Bleioxyd-*, *Kupferoxyd-* und *Silberoxydsalze.* Fällt man ammoniakalische Bleizuckerlösung mit wässrigem Inulin, so scheidet das vom weissen Niederschlag befreite Filtrat nach einigen Stunden Bleiflittern aus und enthält Ameisensäure. CROOCKWIT.

9. Inulin ist nicht *gährungsfähig.* BOUCHARDAT. — Weder wässriges noch in Wasser vertheiltes Inulin gährt mit Bierhefe, oder mit Weinsäure und Bierhefe. DUBRUNFAUT. — Mit Hefe in Wasser vertheiltes Inulin gährt wie Zucker, doch viel langsamer, Kohlensäure, Weingeist und wenig Ammoniak erzeugend, PAYEN, doch nur dann, wenn es durch nicht gewaschene saure Hefe vorher schon in Zucker verwandelt war. BOUCHARDAT.

10. *Diastas* verändert weder das Rotationsvermögen, BOUCHARDAT, noch die übrigen Eigenschaften des Inulins. PAYEN. — 11. Wird im Magen verdaut und geht nach dem Genuss weder in den Harn noch die Fäces über. BOUCHARDAT.

Verbindungen. Mit Wasser. — A. *Gewässertes Inulin.* — Gummiartiges Inulin quillt in Wasser auf, zerfällt, matt werdend, unter Wasseraufnahme zu Körnern von $^1/_{200}$ Mllmtr. Durchmesser, welche die doppelte Strahlenbrechung des Stärkmehls nicht zeigen. — In feuchter Luft bei 10° aufbewahrtes Inulin hat 1,361 spec. Gew.; verliert in trockner Luft bei 10° = 11,25 Proc. Wasser, dann bei 100° noch 4,75 Proc. DUBRUNFAUT. — Im Darrofen getrocknetes Inulin wird unter Wasser durch Wasseraufnahme undurchsichtig. PAYEN. — Rotationsvermögen 26°,16 links, BOUCHARDAT; 29°,46. DUBRUNFAUT.

			DUBRUNFAUT.
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	85,72	
2HO	18	4,76	4,75
4HO	36	9,52	11,25
$C^{24}H^{20}O^{20}$, 6 HO	378	100,00	

B. *Wässriges Inulin.* — Inulin löst sich nicht in kaltem Wasser, ROSE, fast gar nicht, BRACONNOT, wenig PARNELL, in 500 Th. Wasser von 0° PAYEN, 200 Th. von 10° DUBRUNFAUT, 240 Th. von 12—18° BILTZ, 50 Th. bei Mittelwärme (obgleich der Pflanzensaft etwa 12 Proc. in löslicher Modification enthält, welches erst beim Stehen in unlösliches Inulin übergeht). BOUCHARDAT. Es löst sich in $^1/_5$—$^1/_4$ Wasser von 60° GAULTIER, reichlich in Wasser von 66° DUBRUNFAUT, leicht in heifsem Wasser. PARNELL. — Wässrige, heisse 10procentige Inulinlösung setzt beim Erkalten nichts, aber nach 12—24 Stunden so viel Inulin ab, dass noch 4—5 Proc. desselben gelöst bleiben, die sich erst nach sehr langer Zeit unvollkommen ausscheiden, wahrscheinlich in Folge einer Molecularveränderung des Inulins. DUBRUNFAUT. — Wässriges Inulin ist durchsichtig, bei 1 Th. Inulin auf $^1/_5$ Wasser schleimig, nicht kleisterig, GAULTIER; bei 1 Th. Inulin auf 4 Th. Wasser weniger schleimig als die gleich starke Lösung von arabischem Gummi, filtrirbar; schäumt nicht beim Schütteln, setzt erkältet nach einigen Stunden fast alles Inulin krystallisch ab, ROSE; gesteht nach 48 Stunden zu weisser, undurchsichtiger, käsartiger Masse, die nicht auszugiessen ist. BRACONNOT. Es scheidet bei 1 Th. Inulin auf 17 Th. Wasser bei 15° nach 48 Stunden nichts ab. PAYEN. JOHN. — Die concentrirte Lösung des Inulins in kochendem Wasser scheidet beim Erkälten durchsichtiges, bisweilen gruppenartig vereinigtes krystallisches Inulin ab, die bei 175° gesättigte wässrige Lösung beim Erkalten zusammengehäufte Kugeln und Platten. PAYEN. — Eine concentrirte Inulin-

lösung bedeckt sich beim Verdunsten mit einer Haut und gesteht beim Erkälten zur körnigen Masse. PAYEN.

2. Mit *Jod* erzeugt Inulin der Alantwurzel grünlichgelbe, mit der Zeit fast alles Jod verlierende und sich blassgelb färbende, durch kochendes Wasser zersetzbare Verbindung. GAULTIER. — 3. *Chlor* fällt wässriges Inulin nicht. PAYEN. — 4. Löst sich in *Vitriolöl* mit brauner Farbe; die Lösung wird durch Ammoniak, nicht durch Wasser oder Weingeist gefällt. GAULTIER. — 5. Löst sich nicht in *Salzsäure*, GAULTIER; löst sich in *verdünnter Salzsäure*. BILTZ. Zersetzung durch verdünnte und concentrirte Säuren vergl. oben.

Mit Salzbasen. — Inulin verschluckt 3,29 Proc. *Ammoniak*. MULDER. — Löst sich in kaltem wässrigen *Kali*, die farblose Lösung lässt beim Verdunsten durchsichtiges, fast farbloses Gummi und scheidet nach Säurezusatz nach einiger Zeit unverändertes Inulin ab. BRACONNOT.

Inulin-Baryt. — Man fügt zu wässrigem Inulin Barythydrat, oder mit Kali versetzten salzsauren Baryt. Weisse käsige Flocken, die allmählich zur weichen zähen Masse zusammenballen. Ihre warme wässrige Lösung bedeckt sich beim Verdunsten mit gelben Krystallhäuten. Wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunsten dieser Lösung unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt in kaltem Wasser löslich. PAYEN. — Inulin-Baryt löst sich leicht in Salpetersäure, schwierig in Salzsäure, GAULTIER, auch in Eisessig und in überschüssigem wässrigen Inulin. PAYEN.

Wässriges Inulin fällt *Strontian-* und *Kalkwasser*, *Alaunerde-* und *Kieselerde-Kali* nicht. GAULTIER.

Inulin-Bleioxyd. — Wässriges Inulin fällt aus wässrigem ammoniakalischen Bleizucker weisses, voluminöses (flockiges, CROOCKWIT) Inulin-Bleioxyd, PARNELL, das in kohlensäurefreier Luft gepresst, zuerst neben Vitriolöl und Kalistücken, dann bei 100° einige Stunden getrocknet wird. CROOCKWIT. — Wässriges Inulin fällt wässrigen *Bleizucker* oder *Bleiessig* nicht, PARNELL, es löst in der Siedhitze 26,7 Proc. *Bleioxyd* schon nach wenigen Minuten, wird aber durch halbstündiges Kochen damit zersetzt. MULDER. — Inulin-Bleioxyd ist bei Mittelwärme getrocknet weiss, pulvrig, bei 100° theilweis zerfliessend, zeigt unter gleichen Verhältnissen gewonnen verschiedene Zusammensetzung, PARNELL, weil durch Einwirkung der Base das Inulin theilweis in Zucker und dieser in Glucinsäure übergeführt wird. LÖWIG (*Org. Verb.* 1, 363). Inulin aus Dahlienknollen und Inulin aus Alantwurzeln liefern verschieden zusammengesetztes Inulin-Bleioxyd und selbst bei Anwendung eines gleichen Inulins werden mit verschiedenen Mengen Ammoniak und Bleizucker verschiedene Verbindungen erhalten, die wechselnde Mengen von glucinsaurem Bleioxyd einschliessen. CROOCKWIT.

Berechnung nach PARNELL.			PARNELL. a. Aus Dahlienw. Bei 100°.	CROOCKWIT. b. Aus Alantw.	CROOCKWIT. c. Aus Dahlienw.
24 C	144	22,46	22,46	21,52	25,20
18 H	18	2,79	2,94	2,85	3,32
18 O	144	22,46	23,37	22,56	27,56
3 PbO	335,4	52,29	51,23	53,07	43,92
$C^{24}H^{18}O^{18}$,3PbO	641,4	100,00	100,00	100,00	100,00

			PARNELL. d. Aus Dahlienw. Bei 100°.	CROOCKWIT. e. Aus Alantw.	CROOCKWIT. f. Aus Dahlienw.
24 C	144	16,14	16,65	19,13	17,38
21 H	21	2,35	2,44	2,39	2,16
21 O	168	18,83	18,48	20,61	18,32
5 PbO	559	62,68	62,43	57,87	62,14
$C^{24}H^{21}O^{21}$,5PbO	892	100,00	100,00	100,00	100,00

a enthält im lufttrocknen Zustande 7 Proc., d 2 Proc. bei 100° entweichendes Wasser. PARNELL.

Wässrige Lösungen von *Eisenvitriol*, *schwefelsaurem Eisenoxyd*, *Kupfervitriol*, *salpetersaurem Quecksilberoxyd*, *salpetersaurem Silberoxyd* und *salzsaurem Goldoxyd* werden durch wässriges Inulin nicht gefällt. PAYEN. — Inulin wird von wässrigem *Kupferoxyd-Ammoniak*, ohne vorher aufzuquellen, gelöst, CRAMER (*J. pr. Chem.* 73, 16); in der Lösung entsteht nach einigen Stunden oder Tagen ein starker blauer, amorpher, in Wasser und Ammoniak unlöslicher, in Weinsäure und Salpetersäure löslicher Niederschlag. SCHLOSSBERGER (*J. pr. Chem.* 73, 373). — Inulin löst sich allmählich in wässrigem *Nickeloxydul-Ammoniak*. SCHLOSSBERGER (*J. pr. Chem.* 73, 370).

Löst sich nicht in *kaltem*, aber in warmem *Eisessig*. BILTZ.

Galläpfelaufguss fällt aus wässrigem Inulin weissen, etwas elastischen Niederschlag, GAULTIER, der sich unter 100° wieder löst, PELLETIER u. CAVENTOU, der erst nach 6 Stunden entsteht, perlglänzend erscheint, in Wasser von 50° löslich ist, PAYEN, und der nach BRACONNOT gerbstofffreies Inulin ist.

Inulin löst sich nicht in *Weingeist*. ROSE. Inulin aus Hirschbrunst löst sich nicht in *absolutem Weingeist* und *Aether*, aber in 100 Th. 80 procentigem, in noch weniger 40 procentigem Weingeist. BILTZ.

Lichenin.



$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$.

PROUST. *J. Phys.* 63, 81; *N. Gehl.* 6, 502.
BERZELIUS. *Schw.* 7, 336. — *Scher. Ann.* 3, 288. — *Lehrbuch.*
JOHN. *Dessen chem. Schriften* 6, 41.
GUÉRIN-VARRY. *Ann. Chim. Phys.* 56, 247; *J. pr. Chem.* 3, 346; Ausz. *Ann. Pharm.* 13, 71.
MULDER. *Natuur en Scheikundig Archief* 1837, Nr. 4. — *Bull. de Néerland.* 1838, 41; Ausz. *J. pr. Chem.* 15, 299; *Ann. Pharm.* 28, 279.

PAYEN. *N. Ann. Sc. nat. bot.* 14, 85. — *Inst.* 206, 128 u. 145.
STEINBERG u. DIETRICH. *J. pr. Chem.* 25, 379.
VOGEL. *Linnaea* 15, 59; Ausz. *J. pr. Chem.* 25, 382.
DAVIDSON. *Ed. N. Phil. J.* 28, 260; *J. pr. Chem.* 20, 354.
KNOP u. SCHNEDERMANN. *J. pr. Chem.* 40, 389. — *Ann. Pharm.* 55, 164.

Flechtenstärkmehl, Moosstärkmehl. Lichénine. GUÉRIN. — Wurde früher zu den Pflanzenschleimen, von BERZELIUS zu den Stärkmehlarten gezählt.

Vorkommen. — In Flechten und Moosen, namentlich in *Cetraria islandica*, *C. glauca*, *Ramelina fraxinea*, *R. fastigiata*, *Usnea barbata*, *U. plicata*, BERZELIUS; in *Parmelia parietina*, *P. saxatilis*, *Peltigera canina*, *Cladonia rangiferina*, *C. pyxidata*, *Evernia furfuracea*; in *Delesseria pinnata*, in dem (aus etwa 12 Algenarten bestehenden) Wurmmoos, SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 51, 58); in *Sticta pulmonacea* u. a. — *Cetraria islandica* hält neben Lichenin auch Inulin und Stärkmehl, welches letztere nicht in Körnern auftritt, sondern ein integrirender Bestandtheil der aus Cellulose bestehenden Zellenmembran ist. PAYEN. — Lichenin findet sich nicht in abgesonderten Körnern wie Stärkmehl, sondern als aufgequollene Masse gleichartig zwischen den Zellen vertheilt. KNOP u. SCHNEDERMANN. — Es ist nach MASCHKE (*J. pr. Chem.* 61, 1) durch die freie Säure der *Cetraria islandica* aus Stärkmehl gebildet und einerlei mit seinem löslichen Stärkmehl (VII, 540).

Darstellung. 1. Man befreit isländisch Moos nach einem der unten angegebenen Verfahren vom Bitterstoff; kocht es 2 Stunden mit 9 Th. Wasser, colirt kochend heiss, presst aus und lässt erkalten. Die beim Erkalten sich ausscheidende Gallerte wird durch Aufhängen in einem Leinentuche oder Liegen auf Löschpapier vom Wasser befreit. BERZELIUS. So ist sie noch schwarz, wird aber durch Auflösen in kochendem Wasser und Fällen des Filtrats mit Weingeist farblos erhalten. GUÉRIN-VARRY. Den Bitterstoff des isländischen Moos entfernt BERZELIUS durch 24stündiges Maceriren von 1 Pfd. Moos mit 18 Pfd. Wasser und $^1/_{16}$ Pfd. Pottasche und wiederholtes Auswaschen mit Wasser ohne zu pressen. PAYEN wäscht nacheinander mit Aether, Weingeist von 0,83 und 0,90 spec. Gew., kaltem Wasser, sehr schwacher Sodalösung, 1 procentiger wässriger Salzsäure und mit reinem Wasser. — DAVIDSON macerirt 112 Pfd. isländisch Moos 14 Tage mit Kalilauge, aus 4 Pfd. Pottasche bereitet, oder 6 Tage mit Kalkmilch aus 6 Pfd. Kalk und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, endlich mit Wasser. Auch Chlorkalk wendet er zum Maceriren an.

2. Man übergiesst isländisches Moos mit viel rauchender Salzsäure und fällt nach dem Verdünnen und Coliren die klare Lösung mit Weingeist. Die gefällte Moosstärke kann durch öfteres Behandeln mit absolutem Weingeist von Wasser befreit und zerreiblich erhalten werden, worauf Liegen in fliessendem Wasser die anhängende Salzsäure entfernt. KNOP u. SCHNEDERMANN. Hierbei kann man nach K. u. S. zwei Modificationen der Moosstärke erhalten. a. Vermischt man den mit rauchender Salzsäure bereiteten und verdünnten Schleim mit Weingeist bis zur Trübung, dann noch mit etwas mehr, so dass ein Theil der Moosstärke und damit aller Schmutz gefällt wird, so wird bei vorsichtigem Coliren nöthigenfalls unter Zurückgiessen klare Flüssigkeit erhalten, aus der Weingeist blendend weisse Flocken fällt. Diese auf einem Haarsiebe getrocknet, liefern farblose durchsichtige Masse, nicht zu unterscheiden von gekochtem und wieder getrocknetem gemeinen Stärkmehl. — b. Fällt man den salzsauren Auszug unmittelbar mit Weingeist, wäscht mit wässrigem Weingeist und kocht, so wird durch Filtriren eine Substanz abgeschieden, die durch Iod nicht mehr blau wird und sich wie MULDER's Lichenin verhält.

Später geben KNOP u. SCHNEDERMANN noch Folgendes an. Die nach b dargestellte Moosstärke quillt in Wasser zur schlüpfrigen Masse auf, die durch Jod blau wird. Kocht man sie mit Wasser, so bläut Jod die klare Lösung und die beim Erkalten entstehende Gallerte nicht, aber fällt man mit Weingeist, so bläut sich die mit Wasser vom Weingeist befreite Moosstärke wieder mit Jod.

Eigenschaften. Farblose, PAYEN, oder gelblich gefärbte, harte, spröde durchscheinende Masse, auf dem Bruch glasig. Schwer zu pulvern. — Fast geruchlos; geschmacklos. Luftbeständig.

			MULDER.	KNOP u. SCHNEDERMANN.
24 C	144	44,44	44,29	44,4
20 H	20	6,17	6,28	6,0
20 O	160	49,39	49,43	49,6
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	100,00	100,00

KNOP u. SCHNEDERMANN's Lichenin bläute Jod.

Ist nach GUÉRIN-VARRY $C^{10}H^{11}O^{10}$, vergl. dessen Analyse (*Ann. Chim. Phys.* 56, 248); nach VOGEL dem Amyloïd ähnlich, da es, wie dieses, die Zellenwandungen der Flechten ausmacht.

Zersetzungen. 1. Lichenin gibt bei der *trocknen Destillation* ohne Zweifel ähnliche Producte wie Stärkmehl. Es liefert Kohlensäure, Kohlenoxydgas, wenig Kohlenwasserstoff, wässrige brenzliche Essigsäure, braunes Oel, kein Ammoniak und lässt $^1/_5$ Kohle. BERZELIUS. Nach PROUST werden auch Spuren Ammoniak erhalten. — 2. Wässriges Lichenin schimmelt an der *Luft* langsam, ohne üblen Geruch oder Geschmack. BERZELIUS. Es wird in einigen Tagen sauer. GUÉRIN. — 3. Durch längeres *Kochen* seiner wässrigen Lösung verliert es zum Theil die Eigenschaft sich beim Erkalten auszuscheiden. BERZELIUS. — 4. Durch Kochen mit sehr verdünnter *Schwefelsäure* lässt es sich in Zucker verwandeln. KIRCHHOFF (*Schw.* 14, 388). 100 Th. mit 250 Th. Vitriolöl behandelt liefern 93,91 Th. wasserfreien Zucker. GUÉRIN. — 5. Einleiten von *Chlorgas* hebt die zufällige braune Färbung auf, ohne weitere Zersetzung zu bewirken. BERZELIUS. — 6. Gelinde erwärmte *Salpetersäure* löst Lichenin leicht zur nicht schleimigen Flüssigkeit und bildet bei höherer Temperatur Kleesäure, aber weder Schleimsäure, noch Talg. BERZELIUS. PROUST. 100 Th. Lichenin mit 600 Th. Salpetersäure von 1,34 sp. Gew. 4 Wochen bei 20—25° hingestellt liefern Zuckersäure, bei 40° viel mehr. Erwärmt man auf 60°, so krystallisirt beim Erkalten Kleesäure, von der auf 100 Th. Lichenin 48,17 Th. hypoth. trockene erhalten werden. GUÉRIN.

Verbindungen. Lichenin quillt in kaltem *Wasser* langsam zur beträchtlichen Masse auf, aber löst sich kaum. Es löst sich vollständig in kochendem Wasser zum dicken Schleim. Die concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zur Gallerte. GUÉRIN-VARRY. Die Lösung bedeckt sich beim Verdunsten mit in kochendem Wasser löslichen Häuten. GUÉRIN. BERZELIUS. Die Gallerte zieht sich beim Stehen allmählich zusammen, so dafs das überstehende Wasser nur noch wenig Lichenin gelöst hält, bedeckt sich bei längerem Kochen mit einer Haut und verliert zuletzt das Vermögen beim Erkalten zu gelatiniren, BERZELIUS; sie wird dabei in eine gummiartige Masse verwandelt. JOHN. Lichenin färbt sich mit *Jod* nach BERZELIUS grünbraun, nach GUÉRIN-VARRY blau, aber

weit schwächer als Stärkmehl, nach MULDER gelb, oder wegen Beimengung von Stärkmehl grün. Vergl. KNOP u. SCHNEDERMANN (VII, 570). Die grüne Lösung von Jod in Lichenin setzt in offenen Gefässen 24 Stunden hingestellt Lichenin ab, während Jodstärkmehl gelöst bleibt. MULDER. — Die Abkochungen von *Cetraria islandica* und *Parmelia parietina* färben sich mit weingeistigem Jod schön blau, die von *Sticta pulmonacea* blaugrün, werden beim Kochen entfärbt, und die der ersteren Flechte wird beim Erkalten wieder blau. STEINBERG u. DIETRICH. Schwache Abkochung von *Cetraria islandica* zeigt mit wässrigem Jod versetzt eine obere blaue und untere gelbe Färbung. MULDER. — Quillt in rauchender *Salzsäure* zur glashellen Gallerte auf, aus der Weingeist unverändertes Lichenin fällt. KNOP u. SCHNEDERMANN.

Lichenin verschluckt 2,66 Proc. *Ammoniakgas*, verliert es aber bei 100° vollständig. MULDER.

Bildet mit *wässrigem Kali* blassgelbe, vollkommen flüssige, durch Säuren nicht fällbare Lösung. BERZELIUS. — Die beim Kochen des wässrigen Lichenins sich bildenden Häute werden in wässrigem Kali fadenziehend, terpenthinartig. JOHN. — Löst sich in heissem wässrigen *kohlensauren Kali*, in heissem *Baryt-* und *Kalkwasser*. BERZELIUS.

Lichenin-Bleioxyd. — Man tropft Bleiessig in heisses wässriges Lichenin, wäscht und trocknet. Weisser Niederschlag, der 55,26 Proc. Bleioxyd hält ($C^{24}H^{20}O^{20}$,4PbO = 57,9 Proc. PbO). MULDER. Löst sich in Essigsäure. GUÉRIN. Wässriges Lichenin aus *Ramelina fraxinea* wird durch Bleiessig nicht gefällt. BERZELIUS.

Lichenin wird durch *salpetersaures Quecksilberoxydul* schwach getrübt, durch *essigsaure Thonerde* und durch *Eisenvitriol* nicht gefällt. BERZELIUS.

Durch *Galläpfelaufguss* entsteht in wässrigem Lichenin blassgelber, gallertartiger, beim Erhitzen verschwindender, beim Erkalten wieder erscheinender Niederschlag, PROUST, jedoch nicht in wässrigem Lichenin aus *Ramelina fastigiata*, BERZELIUS, und *R. fraxinea*, MULDER (*Phys. Chem.* 225).

Lichenin ist unlöslich in *Weingeist* und *Aether*.

Paramylon.



$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$.

GOTTLIEB. *Ann. Pharm.* 75, 51; *Pharm. Centr.* 1850, 856.

In der *Euglena viridis*, einer grünen, im Wasser lebenden Infusorienspecies.

Man zieht die frischen, von anhängenden Pflanzenresten, Sand u. a. St. mechanisch gereinigten Euglenen mit Aether, Weingeist von 80 Proc. und kochender weingeistiger Salzsäure nacheinander aus, um Fett, Farbstoff und stickstoffhaltige Materie zu beseitigen, wobei die Hüllen der meisten Thiere zerreifsen und körniges Paramylon heraustritt. Aus dem so erhaltenen Gemenge von Paramylon, Hüllen und unverletzten Thieren entfernt man letztere beiden grösstentheils durch wiederholtes Aufrühren mit Wasser und Durchseihen, wo sich reineres Paramylon aus dem durchgelaufenen Wasser als Bodensatz scheidet. So hält es noch etwa 1,4 Proc. Asche

und Membranen, die man durch Auflösen in schwacher Kalilauge, Fällen des Filtrats mit Salzsäure und Auswaschen der Gallerte entfernt. Dabei bildet sich durch Einwirken des Kali's auf die beigemengten Membranen braune Substanz, die durch öfteres Auflösen des Paramylons in Kalilauge und Ausfällen mit weingeistiger Salzsäure beseitigt wird.

Eigenschaften. Weisse Körner, kleiner als die des Weizenstärkmehls, die bei 100° anhängendes Wasser verlieren. — Nach dem Ausfällen der kalischen Lösung mit Salzsäure und Trocknen, unregelmässige blassgelbe durchscheinende zähe, kaum zerreibliche Stücke, deren anhängendes Wasser erst bei 110° entweicht.

			GOTTLIEB. a. Bei 100°.	b. Bei 110°.
24 C	144	44,44	44,87	44,22
20 H	20	6,17	6,37	6,30
20 O	160	49,39	48,76	49,48
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	100,00	100,00

a nach Abzug von 1,4 Proc. Asche, b mit Kalilauge gereinigtes Paramylon. Ist der Cellulose nahe verwandt. GOTTLIEB.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen*, verbrennt mit Zuckergeruch, leicht verbrennliche Kohle lassend. — Schmilzt nicht in 200° heisser Luft, wird aber braun und gibt dann an Wasser geschmackloses, in Weingeist unlösliches Gummi ab. — 2. Liefert mit *Salpetersäure* reichlich Kleesäure. — 3. Wird durch heisse *verdünnte Säuren* nicht verändert; bei 6 tägigem Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* theilweis in eine braune schmierige Masse verwandelt, die wässriges tartersaures Kupferoxydkali erst beim Kochen unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt. — 4. Löst sich beim Kochen mit *concentrirter Salzsäure* zum bräunlichen Syrup, der gährungsfähigen, wässriges tartersaures Kupferoxydkali reducirenden Zucker enthält. — 5. Wird durch *Diastas* nicht in Zucker verwandelt.

Verbindungen. Paramylon ist in *Wasser* unlöslich. — Das durch Säuren gefällte quillt darin auf, ohne aber gallertartig zu werden. — Wird durch *Jod* nicht gefärbt.

Löst sich nicht in *verdünnten Säuren*, nicht in kaltem oder kochendem wässrigen *Ammoniak*. — Löst sich unzersetzt in schwacher und in concentrirter Kalilauge, durch Kohlensäure fast rein, durch angesäuerten Weingeist in weissen Flocken, durch absoluten Weingeist in Verbindung mit wenig Kohlensäure und mit Kali fällbar. Der letztere Niederschlag trocknet zur gelben durchscheinenden Masse ein und verliert beim Waschen mit Weingeist Kali.

Paramylon wird durch *Salzlösungen* nicht verändert und löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*.

Holzfaser.


$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$.

FOURCROY. Dessen *Syst. des connaiss. Chim.* 8, 87.
PROUST. *J. Phys.* 48, 469; *Scher. J.* 7, 707.
SAUSSURE. *A. Gehl.* 4, 681.
RUMFORD. *Schw.* 8, 160.
BRACONNOT. *Ann. Chim. Phys.* 12, 172; *Schw.* 27, 328; *Gilb.* 63, 347.
READE. *L. Ed. Mag. J.* 11, 421.
SCHLEIDEN. *Wiegm. Arch.* 1838, 59; *Pogg.* 43, 391. — *Ann. Pharm.* 42, 298. — *Grundz. d. wissensch. Botanik, Leipzig* 1849, 1, 172.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 17, 139. — 30, 266. — 42, 306.
PAYEN. *N. Ann. Sc. nat. Bot.* 11, 21 u. 27. — 14, 37. — *Compt. rend.* 18, 271. — *Compt. rend.* 48, 210 und 275; *N. J. Pharm.* 35, 88 und 185; Ausz. *Chim. pure* 1, 270. — *Compt. rend.* 48, 319, 326, 328, 358 und 362. — *Compt. rend.* 48, 772 und 893: Ausz. *Chim. pure* 1, 359 und 434.
F. L. WINCKLER. *J. pr. Chem.* 17, 65.
HERMANN. *J. pr. Chem.* 23, 380; 27, 165.
FROMBERG. *Scheik. Onderzoek.* 2, 36; Ausz. *Ann. Pharm.* 48, 353; *J. pr. Chem.* 32, 198.
v. BAUMHAUER. *Scheik. Onderzoek.* 2, 62 u. 194; Ausz. *Ann. Pharm.* 48, 356; *J. pr. Chem.* 32, 204 und 210; *N. Br. Arch.* 50, 68.
MULDER. *Scheik. Onderzoek.* 2, 76; Ausz. *J. pr. Chem.* 32, 336. — *J. pr. Chem.* 39, 150.
BLONDEAU DE CAROLLES. *Rev. scient.* 14, 476; Ausz. *J. pr. Chem.* 32, 427.
ROCHLEDER u. HELDT. *Ann. Pharm.* 48, 8.
SCHAFFNER. *Ann. Pharm.* 50, 148.
ROCHLEDER. *Ann. Pharm.* 50, 225.
REINSCH. *Jahrb. pr. Pharm.* 14, 25.
POUMARÈDE u. FIGUIER. *Mémoire sur le Ligneux etc. Paris* 1847; *N. J. Pharm.* 12, 81; *J. pr. Chem.* 42, 25.
CHODNEW. *Ann. Pharm.* 51, 393.
MITSCHERLICH. *Berl. Acad. Ber.* 1850, 102; *Ann. Pharm.* 75, 305; *J. pr. Chem.* 50, 144.
F. SCHULZE. *Beiträge z. Kennt. d. Lignins, Rostock* 1856; Ausz. *Chem. Centr.* 1857, 321.
SCHWEIZER. *Chem. Centr.* 1858, 49; *J. pr. Chem.* 72, 109. — *J. pr. Chem.* 78, 370; *Chim. pure* 2, 142.
CRAMER. *J. pr. Chem.* 73, 1; *Chem. Centr.* 1858, 50; Ausz. *Compt. rend.* 48, 270.
SCHLOSSBERGER. *Ann. Pharm.* 107, 22; *J. pr. Chem.* 73, 370; *N. Br. Arch.* 95, 145. — *Ann. Pharm.* 110, 246; *N. Jahrb. Pharm.* 12, 6; Ausz. *J. pr. Chem.* 77, 508; *Chim. pure* 1, 432.
ERDMANN u. MITTENZWEY. *J. pr. Chem.* 76, 386; *Chem. Centr.* 1859, 642.
FREMY. *Compt. rend.* 48, 202; *N. J. Pharm.* 35, 81; Ausz. *Chim. pure* 1, 269. — *Compt. rend.* 48, 325 u. 360. — *Compt. rend.* 48, 667 u. 862; *N. J. Pharm.* 35, 321 und 401; Ausz. *Inst.* 1859, 121 u. 151; *Chim. pure* 1, 357 u. 433; *Pharm. Vierteljahrsschr.* 9, 221. — *N. J. Pharm.* 36, 5; *Pharm. Vierteljahrsschr.* 9, 227. — *Compt. rend.* 49, 561; Ausz. *Inst.* 1859, 357; *Chim. pure* 1, 602; *Chem. Centr.* 1860, 4.
PELOUZE. *Compt. rend.* 48, 210 u. 327; *N. J. Pharm.* 35, 209; *Inst.* 1859; *Chim. pure* 1, 272; *Dingl.* 151, 394.

Insbesondere für Pollenin.

JOHN. *Chem. Schriften*, 5, 39; *Schw.* 12, 144.
BUCHHOLZ. *A. Gehl.* 6, 573.
FRITZSCHE. *Pogg.* 32, 481.

BRACONNOT. *Ann. Chim. Phys.* 42, 98; *N. Tr.* 21, 164.
HERAPATH. *Chem. Soc. Qu. J.* 1, 1.
MUSPRATT. *Ann. Pharm.* 51, 280.

Insbesondere für Fungin.

BRACONNOT. *Ann. Chim.* 79, 276.
VAUQUELIN. *Schw.* 12, 253.
SCHRADER. *Schw.* 33, 410.
PAYEN. *N. Ann. Sc. nat. Bot.* 14, 89.
SCHLOSSBERGER u. DÖPPING. *Ann. Pharm.* 52, 113.

Zellstoff, Pflanzenzellstoff, Faserstoff, Pflanzenfaser, Lignin, Ligneux, Pflanzenfaserstoff, Cellulose.

Von der Holzfaser unterscheiden PAYEN u. A. die *inkrustirende Substanz, matière incrustante* (TURPIN's *Sclerogene*, SCHULZE's *Lignin*) als eigenthümlichen Bestandtheil der Zellenwandung. Indess wurde derselbe nicht isolirt erhalten und bestreitet SCHLEIDEN (*Grundzüge d. wissensch. Bot. Leipzig* 1849, 1, 173) ihre Existenz als selbstständige Verbindung. Die inkrustirende Substanz färbt sich, wenn sie in der Pflanzenzelle nacheinander mit Kali und Iod behandelt wird, pomeranzengelb und unterscheidet sich dadurch von der sich unter gleichen Umständen blau färbenden Holzfaser. PAYEN (*N. Ann. Sc. nat. Bot.* 13, 305). — SCHULZE's Lignin löst sich in einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure, in Vitriolöl und conc. wässrigem Chlorzink. Vergl. PAYEN (*N. Ann. Sc. nat. Bot.* 11, 27; Ausz. *Compt. rend.* 8, 51; *J. pr. Chem.* 16, 436). v. BAUMHAUER (*Scheik. Onderzoek.* 2, 62; *J. pr. Chem.* 32, 204. — *Repert.* 95, 220). F. SCHULZE (*Beitrag z. Kenntn. des Lignins, Rostock* 1856; Ausz. *Chem. Centr.* 1857, 321).

Die früher als *Pollenin*, *Fungin* und *Medullin* unterschiedenen Substanzen scheinen Holzfaser im verschiedenen Zustande der Reinheit zu sein. Einige andere der Holzfaser verwandte Substanzen sind als Anhang abgehandelt.

Vorkommen. 1. *Im Pflanzenreich.* — Holzfaser bildet den grössten Theil des Pflanzenzellgewebes. Sie ist für die Entstehung und Ausbildung der Pflanzenzellen unerlässlich nothwendig, SCHLEIDEN, ist das formbedingende Material nicht nur der ursprünglichen Zellenwand, sondern auch aller der spiraligen, oder sonstig gestalteten Ablagerungen auf deren inneren Fläche, die im Verlaufe der Vegetation erfolgen und sich an der Structur der Zellenwand zu betheiligen scheinen. SCHLEIDEN. SCHULZE. Im reinsten Zustande erscheint die Holzfaser in den Wandungen junger Pflanzenzellen, z. B. den Spongiolen der Würzelchen, der jüngeren Blatt- und Blüthenorganen, den fleischigen Gebilden gewisser Früchte u. s. w.; weit häufiger aber findet sie sich mit fremden Stoffen gemengt oder verbunden, so namentlich in den Zellenwandungen älterer Pflanzen, im Holz u. s. w. Solche fremdartige, im Verlauf der Vegetation entstandene, mit der Holzfaser oft sehr innig verbundene Stoffe sind Farbstoffe, Fette, Harze, Gummi, Schleim, Stärkmehl, Zucker, organische und unorganische Salze. Auch mit einer stickstoffhaltigen, dem Protein ähnlichen Substanz ist nach PAYEN die Holzfaser selbst in den jüngsten Pflanzentheilen verbunden. Ueber PAYEN's *matière incrustante* vergl. oben.

Auf Grund seiner Beobachtung, dass wässriges Kupferoxydammoniak (s. Verbindungen) nur die äussere Membran vieler Pflanzenzellen löst und aus der Lösung reine Holzfaser abgeschieden werden kann, während eine innere (sich mit dem Reagens grün färbende, beim Behandeln mit Säuren Pektinsäure liefernde) Membran zurückbleibt, andere Pflanzenzellen aber durch wässriges Kupferoxydammoniak nicht angegriffen werden, glaubt FREMY (*Compt. rend.* 48, 202) die Wandungen der Pflanzenzellen nicht aus einer, sondern aus mehreren Substanzen bestehend. Er nimmt ferner mehrere Arten von Holzfaser an, deren verschiedenes Verhalten gegen Lösungsmittel nicht durch ihre verschiedene Cohäsion bedingt sei, da die Löslichkeit der Holzfaser in wässrigem Kupferoxydammoniak nicht in Verhältniss zu ihrer Cohäsion steht. Dennoch glaubt PAYEN (*Compt. rend.* 48, 210) das verschiedene

Verhalten der Pflanzenzellmembranen durch organische und unorganische Beimengungen der Holzfaser, sowie durch ihre ungleiche Cohäsion bedingt, welche letztere sich nicht lediglich aus der Härte der aus Holzfaser bestehenden Substanzen ermessen lasse. So ist nach ihm (*Compt. rend.* 48, 319) die Holzfaser im Mark der Stengel unter und über der Erde von krautartigen und holzigen Pflanzen nicht viel von derjenigen verschieden, aus der die spinnbaren Fasern, Baumwollenfasern und die Zellenwandungen der verschiedenen Pflanzengewebe bestehen. Nachdem aber Pelouze (*Compt. rend.* 48, 210 u. 327) die viel leichtere Löslichkeit der in wässrigem Kupferoxydammoniak löslichen, aus der Lösung durch Salzsäure fällbaren Holzfaser, als der natürlich vorkommenden Holzfaser in Salzsäure, ebenso die viel leichtere Löslichkeit der mit schmelzendem Kali bei 150—190° behandelten Holzfaser in schwachem wässrigen Kali beobachtet hatte und auf Grund dieser Beobachtung letztere Holzfaser als Modification der eigentlichen natürlichen Holzfaser erklärte, erkennt auch Payen (*Compt. rend.* 48, 358) die Existenz verschiedener isomerer Arten der Holzfaser an, wenngleich er daran festhält, dass das Gerüste der Pflanzen, die Wandungen der Pflanzenzellen, der Fasern und der Gefässe im Allgemeinen aus *einer* Holzfaser bestehen und dass die verschiedenen Zustände der Holzfaser in den Pflanzen wesentlich durch den Aggregationszustand derselben, oder durch fremdartige Stoffe bedingt seien. — Hiergegen wendet Fremy (*Compt. rend.* 48, 667) ein, dass dennoch die Verschiedenheit der Holzfaser nicht durch Beimengung z. B. unorganischer Substanzen bedingt sein könne, da bei stets gleichbleibendem Gehalt an unorganischen Stoffen die Löslichkeit der Holzfaser in wässrigem Kupferoxydammoniak sich ändere, z. B. werde unlösliches Pflanzenmark durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 150° oder durch längeres Kochen mit Wasser löslich. Er unterscheidet als isomere Modificationen der natürlichen Holzfaser: 1. den in wässrigem Kupferoxydammoniak löslichen Theil der Pflanzengewebe, die *eigentliche Holzfaser* (Cellulose); 2. den darin unlöslichen, durch Behandeln mit chemischen Agentien löslich werdenden Theil, die *Paracellulose*. Letztere finde sich in der Natur neben der eigentlichen Holzfaser (Cellulose) und mache das markstrahlenbildende Utriculargewebe aus. Als zwei weitere Modificationen unterscheidet Fremy die gefässbildende *Vasculose*, und die holzfaserbildende *Fibrose*, welche beide einige Verschiedenheit von der eigentlichen Holzfaser zeigen. Vergl. unten.

Holzfaser findet sich ziemlich rein als Baumwolle, Flachs-, Hanffaser, daher in gebleichter Leinwand; im die Mumien umhüllenden Byssus, Thomson (*Ann. Pharm.* 69, 128); im weissen (schwed.) Papier. — Sie kommt rein (nicht rein, v. Baumhauer) vor im Pericarpium von *Phytelephas*, Payen; ist zu 12 Proc. in der Manna von *Eucalyptus dumosa* enthalten, Anderson (*N. Ed. Ph. J.* 47, 132: *J. pr. Chem.* 47, 449); bildet die Hüllen des Stärkmehlkorns, Melsens, die Granulose einschliessenden Hüllen des Stärkmehlkorns, Nägeli (*Die Stärkmehlkörner*, 1858); ist ein Gemengtheil der Braun- und Steinkohlen. Schulze (*Lieb. Kopp Jahresb.* 1855, 702 u. 1019).

Als *Pollenin.* Im Pollen von Blüthen: der Tulpen John, Dattelblüthen Fourcroy u. Vauquelin (*A. Gehl.* 1, 507), Lilien und des *Cactus speciosissimus* Herapath, im Bärlappsamen Buchholz (*A. Gehl.* 6, 573). — Als *Medullin* im Mark der Pflanzen, namentlich der Sonnenblumen und des Flieders. John (*Dessen chem. Schrift* 4, 204). — Als *Fungin.* In Schwämmen, als *Agaricus volvacius*, *A. piperatus* u. *A. stypticus*, *Boletus juglandis* u. *B. pseudoigniarius*, *Phallus impudicus*, *Merulius cantharellus*, *Hydnum repandum* u. *H. hybridum*, *Mucor septicus*, Braconnot (*Ann. Chim.* 79, 276); *Agaricus campestris*, *A. bulbosus*, *A. theogalus*, *A. muscarius*. Vauquelin (*Schw.* 12, 253); *Helvella mitra*. Schrader (*Schw.* 33, 410). — Als *Lichenin* in dem Flechtengerippe (Vergl. VII, 569). — Die Holzfaser des isländischen Mooses scheint ein Uebergangszustand von Holzfaser zum Stärkmehl zu sein. Fromberg. — Als *Korkcellulose*: im unreinen Zustande im Kork, der äusseren Rinde der Korkeiche.

2. *Im Thierreich.* — In degenerirter menschlicher Milz und in einzelnen Theilen des menschlichen Gehirns findet sich eine der Holzfaser ähnliche Substanz. VIRCHOW. (*Compt. rend.* 37, 492 u. 860.) — In der Haut der Seidenraupen, wahrscheinlich auch in den Flügeldecken der Canthariden, den Schalen der Seekrebse und Hummer, PELIGOT (*Compt. rend.* 47, 1037; *Chim. pure* 1, 234); nicht in den Flügeldecken der Maikäfer, den Panzern des Flusskrebses und der Graneele (*Crango vulgaris*), daher auch wohl nicht in der Haut der Seidenraupe. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 28). Vergl. unten Tunicin.

Ueber Bildung von Holzfaser in Pflanzen vergl. SCHLEIDEN, auch ROSSIGNON (*Compt. rend.* 14, 873). Ueber Auffindung und Bestimmung vergl. POGGIALE (*N. J. Pharm.* 36, 121).

Darstellung. Man zieht einen, möglichst reine Holzfaser enthaltenden Pflanzentheil, wie Baumwolle, Flachs-, Hanffaser, Pflanzenmark u. a. nach einander mit Wasser, Weingeist, Aether, Salzsäure, wässrigem Alkali aus, behandelt ihn auch wohl mit Chlor und trocknet ihn nach vollständigem Auswaschen.

1. PAYEN kocht fein gepulvertes Eichen-, Buchen- oder Acacienholz dreimal nach einander mit Kalilauge zur Trockne ein, wäscht mit Wasser, Salzsäure, Aether und Weingeist, kocht mit Wasser, behandelt wiederholt nach einander mit wässrigem Ammoniak, Kali, Salzsäure und Wasser, auch wohl noch in Wasser vertheilt mit Chlor, und wäscht schliesslich mit Weingeist und Aether. — Oder er erschöpft fein gefeiltes Tannenholz mit Wasser, Weingeist, Aether, Säuren und schwacher Natronlauge, dann mit heisser concentrirter Natronlauge, darauf mit Salzsäure und Wasser, zerreibt die so gereinigte Holzfaser auf einem Reibstein, behandelt sie unter Wasser vertheilt mit Chlorgas, und endlich nach einander mit wässrigem Kali, Salzsäure und Wasser. Das Perispermium von *Phytelephas* nach einander mit wässrigem Ammoniak, Wasser, Weingeist, Aether, darauf wieder mit Weingeist, Ammoniak, Eisessig und Wasser erschöpft, liefert reine Holzfaser. PAYEN.

2. Man erschöpft Spiralfasern von *Agave americana*, Hollundermark, Mark von *Phytolacca decandra* nach einander mit Eisessig, Wasser, Weingeist, Aether oder mit einzelnen dieser Reagentien. MULDER. — Man kocht weisse Baumwolle $^1/_2$ Stunde mit verdünnter Schwefelsäure, darauf einige Zeit mit concentrirter Kalilauge, wäscht mit Wasser, Weingeist, Aether, Weingeist und schliesslich mit kochendem Wasser. BLONDEAU DE CAROLLES.

3. Man kocht getrocknete Pflanzentheile, wie *Agaricus albus*, Rüben, weissen Kohl oder vorher mehrere Tage mit schwachem wässrigen Natron ausgezogenes isländisches Moos mit Wasser, bis die Abkochung durch weingeistiges Iod nicht mehr gefärbt wird und fast farblos abläuft, digerirt den Rückstand wiederholt mit 10 procentigem wässrigen Natron, bis dieser Auszug nicht mehr durch Salzsäure gefällt wird, zieht den mit Wasser gewaschenen und gepressten Rückstand nach einander mit auf 30° erwärmtem Weingeist, wiederholt mit Aether, verdünnter Salzsäure (1 : 21) aus und erschöpft ihn schliesslich mit Wasser und Weingeist. FROMBERG.

4. Man lässt die fein zerkleinerten, Holzfaser enthaltenden

Pflanzentheile 4mal nach einander je 7 Tage lang mit kalter Kalilauge übergossen stehen, wäscht jedesmal den Rückstand lange mit kochendem Wasser, Eisessig und kocht ihn zuletzt mit Wasser, Weingeist und Aether aus. v. BAUMHAUER.

5. Man lässt 1 Th. der Pflanzengewebe in einem Gemenge von 12 Th. Salpetersäure von 1,160 spec. Gew. und 1,8 Th. chlorsaurem Kali 14 Tage lang bei etwa 15° liegen, wo Lignin in Lösung geht und wäscht den Rückstand mit Wasser und mit Weingeist aus. SCHULZE. Der so erhaltenen Holzfaser sind beträchtliche Mengen einer chlorhaltigen, durch die Einwirkung des Chlors auf die Holzfaser entstandenen Substanz beigemengt. RITTER (*Privatmittheil.*).

6. Man erschöpft im Anfang August gesammeltes und zerkleinertes Mark von Hollunderstämmen, Klettenwurzeln und Sonnenblumenstengeln nach einander mit Wasser, Weingeist, Aether, darauf mit schwacher Kalilauge und wäscht es mit Wasser. SCHAFFNER.

Auch die im Folgenden genannten Pflanzen und Pflanzentheile lassen bei der beschriebenen Behandlung endlich Holzfaser zurück.

7. Man erschöpft möglichst fein gepulverte Kaffeebohnen mit Aether, Weingeist und Wasser, mit kochender schwacher Kalilauge, kochender verdünnter Salzsäure und mit Wasser. Aus dem mit Wasser zum Brei angerührten Rückstand lässt man die weisse flockige Holzfaser sich absetzen und erschöpft sie nach dem Trocknen mit absolutem Weingeist. ROCHLEDER. — 8. Man zieht Flechten mit kaltem Wasser, Weingeist, wässrigem Ammoniak, Eisessig und Aether aus und kocht sie schliesslich mit Wasser, PAYEN; man zieht sie mit weingeistigem Ammoniak, schwachem Weingeist, Aether, weingeistigem Kali, kochendem wässrigen Kali, viel Wasser, kochender schwacher Salzsäure und kochendem Wasser aus. ROCHLEDER u. HELDT. Man lässt sie 4—6 Tage mit täglich zu erneuernder conc. Salzsäure übergossen stehen, wäscht und erschöpft den Rückstand wiederholt nach einander mit weingeistigem Ammoniak und mit Salzsäure, wobei jedoch ein brauner, aus der Cetrarsäure sich bildender Stoff nicht ganz entfernt werden kann. KNOP u. SCHNEDERMANN. — 9. Man erschöpft zusammengepresste, getrocknete und fein zertheilte Conferven mit Weingeist, wässrigem Ammoniak, verdünntem wässrigen Natron und Kali, behandelt den in Wasser vertheilten Rückstand mit Chlor und wäscht ihn mit schwacher Salzsäure, Wasser, Aether und Weingeist. PAYEN. — 10. Man zieht ausgepresste Schwämme mit Wasser, Weingeist und schwachem wässrigen Kali aus, BRACONNOT, oder behandelt sie als trocknes Pulver nach einander mit Aether, Weingeist, heissem Ammoniak, Salzsäure, schwachem wässrigen Kali, wäscht sie dazwischen immer mit Wasser, behandelt sie in Wasser vertheilt mit Chlor und schliesslich noch mit Salzsäure und Aether. PAYEN. — 11. Man erschöpft den Pollen der Tulpen nach einander mit Wasser, Weingeist und wässrigem Kali. JOHN. BUCHHOLZ. — 12. Man erschöpft geraspelten Kork mit Weingeist, kocht ihn mit 8 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht, bis sich Korkstoff gelöst und Wachs als Oelschicht abgeschieden hat und wäscht die in der sauren Flüssigkeit flockig vertheilte Holzfaser wiederholt mit Weingeist. SCHLOSSBERGER u. DÖPPING. (*Ann. Pharm.* 52, 113).

Eigenschaften. Im feuchten Zustande wasserhelle und durchscheinende, im getrockneten weisse, fast durchscheinende Substanz. Verschieden im Ansehen nach den Geweben, aus denen sie erhalten wurde, zeigt sie entweder die unveränderte Structur des Pflanzengewebes, oder besteht aus einem Haufwerk von mehr oder weniger mit einander vereinigten Fasern. Fest mit einander verbundene Holzfaser liefern Eben-, Guajac-, Eichenholz, das Pericarpium der Steinnüsse (*Phyte-*

lephas) und Nüsse, die Knoten der Grashalme u. a.; locker vereinigte Holzfaser liefern Cedern-, Fichten-, Birkenholz, Grashalme, Krautstengel u. a. Sehr leicht von einander trennbar, dabei sehr lang, zähe und biegsam sind Flachs-, Hanf-, neuseeländische Flachsfaser (*Phormium tenax*), die Fasern der Cocosnuss, Spiralgefässe des Pisangs u. a.; ganz von einander getrennt, sehr biegsam und zähe ist die Holzfaser der Baumwolle und Samenwolle überhaupt.

Die aus ihrer Lösung in wässrigem Kupferoxydammoniak ausgeschiedene Holzfaser bildet lockere Flocken, die zu grauen hornartigen und kantendurchscheinenden Stücken austrocknen, Schweizer, Schlossberger; sie bildet nach dem Fällen mit Weingeist weisse Fäden, die durch Waschen mit Salzsäure zum weissen Pulver werden. Erdmann. — Spec. Gew. der Holzfaser 1,25 bis 1,5, der Baumwolle 1,24, der Flachsfaser 1,45. Kopp (*Ann. Pharm.* 35, 39). — Geruch- und geschmacklos.

Berechnung

nach Payen u. Mitscherlich.			nach Mulder u. v. Baumhauer.		
24 C	144	44,44	24 C	144	43,24
20 H	20	6,17	21 H	21	6,31
20 O	160	49,39	21 O	168	50,45
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	$C^{24}H^{21}O^{21}$	333	100,00

	1. Ure.		2. Payen.				
	Flachs.	Baumwolle.	*Amygdal. sativa.*	Ovula von Aepfelblüthen.	Sonnenblumen.	Gewebe von Gurken.	Hollundermark.
			a.	b.	c.	d.	e.
C	42,81	42,11	43,57	44,7	44,1	43,80	43,37
H	5,50	5,06	6,11	6,0	6,2	6,11	6,04
O	51,69	52,83	50,32	49,3	49,7	50,09	50,59
	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00

Payen.

	Mark von *Aeschinomene.*	Baumwolle.		Spongiolen der Würzelchen.	Blätter von *Cychorium intyb.*		*Aylanthus glandulosa.* Bei 180°.
	f.	g.	h.	i.	k.	l.	m.
C	43,39	45,00	44,35	43,00	45,08	43,40	45,95
H	6,33	6,22	6,14	6,18	6,74	6,12	6,19
O	50,28	48,78	49,51	50,82	48,28	50,38	47,86
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Holzfaser aus Eichenholz.		Spiralfasern von *Musa sapient.*		Inneres Gewebe der Blätter von *Agave amer.*	Samenwolle von *Popul. virgin.*	Holzfaser aus Tannenholz.	
	n.	o.	p.	q.	r.	s.	t.	u.
C	43,85	44,53	48,43	43,22	44,70	44,11	51,79	44,38
H	5,86	6,03	6,91	6,50	6,39	6,52	6,28	6,96
O	50,28	49,17	44,61	50,28	48,91	49,37	41,93	48,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Payen.

	Perispermium von *Phytelephas.*	Holzfaser aus *Cetraria island.*	*Conferva rivularis.*		*Agaricus edulis.*	*Boletus igniarius.*	*Chara hispida.*
		Bei 170°	Bei 100°	Bei 180°	Bei 180°	Bei 130°	
	v.	w.	x.	y.	z.	aa.	bb.
C	44,14	44,70	42,57	44,57	44,52	43,40	43,88
H	6,30	6,21	6,52	5,75	6,67	6,11	6,29
O	49,56	49,09	50,91	49,68	48,81	50,49	49,83
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

3. Fromberg.

	Holzfaser aus *Cetraria islandica.* Bei 160°.		*Agaricus albus.*		Holzfaser aus Rüben. Bei 150°.		Holzfaser aus weiss. Kohl. Bei 140°.		Holzfaser aus Salat. Bei 160°.	
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.
C	46,68	45,85	45,57	43,94	46,26	44,12	46,80	43,43	48,60	44,73
H	6,18	6,22	6,29	6,12	6,29	6,08	6,07	6,26	6,44	6,09
O	47,14	47,93	48,14	49,94	47,45	49,80	47,13	50,31	44,96	49,18
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Holzfaser aus dem Perispermium von *Phytelephas.* Bei 140—150°					Holzfaser aus der Fruchtschale von *Cocos nucifera.*				
						Bei 120°.	Bei 120°.	Bei 150°.	Bei 130°.	Bei 125°.
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.
C	44,37	43,57	43,65	45,73	43,63	52,99	47,19	46,32	46,27	43,73
H	6,22	6,27	6,31	6,32	6,30	5,88	6,09	6,01	5,81	6,11
O	49,41	50,16	50,04	47,95	50,07	41,13	46,72	47,67	47,92	50,16
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

4. v. Baumhauer.

	Holzfaser aus *Cocos lapidea.* Bei 140°.				Holzfaser aus Pfirsichkern. Bei 140°.		Holzfaser aus Wallnussschalen.	Holzfaser aus der Haut von *Cytisus Laburnum.*		
							Bei 140°.	Bei 140°.	Bei 160°.	Bei 160°.
	l.	m.	n.	o.	p.	q.	r.	s.	t.	u.
C	52,21	49,82	49,81	44,19	52,20	52,13	52,22	49,11	45,84	44,75
H	5,80	6,01	5,93	6,24	5,83	6,01	5,91	5,97	5,84	6,11
O	41,99	44,17	44,26	49,57	41,97	41,86	41,87	44,92	48,32	49,14
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	v. Baumhauer.								5. Blondeau de Carolles.
	Holzfaser aus der Haut von *Ulmus campestris.*			Holzfaser aus der Haut von *Liriodendron tulipifera.*			Flachs.		Baumwolle.
	Bei 140°.	Bei 160°.	Bei 160°.	Bei 140°.	Bei 160°.	Bei 160°.	Bei 140°.		Bei 140°.
	v.	w.	x.	y.	z.	aa.	bb.	cc.	
C	49,53	46,74	43,81	47,76	45,00	44,12	45,14	43,95	40,59
H	5,98	5,73	6,03	5,89	5,80	6,11	6,40	6,24	6,66
O	44,49	47,53	50,16	46,35	49,20	49,77	48,46	49,81	52,75
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

6. Mulder.

	Agave americana.		Hollundermark aus den Internodien.	*Phytolacca decandra.*		Dornen von *Cirsium triacantha.*
	Spiralfaser.	Bastfaserzellen.		Internod.	Mark.	
	Bei 130°.			Bei 140°.		Bei 135°.
	a.	b.	c.	d.	e.	f.
C	47,65	46,98	49,28	46,38	45,84	48,44
H	6,04	6,11	6,01	6,01	6,07	6,99
O	46,31	46,91	44,71	47,61	48,09	44,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	7. Rochleder u. Heldt.					8. Rochleder.
	Holzfaser aus					
	Evernia prunastri	*Lichen rangiformis.*	*Usnea barbat.*	*Ramelina calicaris.*	*Parmetia parietia.*	Holzfaser aus Kaffeebohnen.
	a.	b.	c.	d.	e.	Bei 130°
C	46,01	46,28	46,47	45,76	45,88	47,07
H	6,63	6,75	6,67	6,78	6,55	6,53
O	47,36	46,97	46,86	47,46	47,57	46,40
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

9. Schaffner.

	Hollundermark.			Mark aus Klettenwurz.			Sonnenblumenmark.
	Bei 100°.	Bei 150°.	Bei 210°.	Bei 100°.	Bei 150°.	Bei 210°.	Bei 100°.
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
C	43,81	47,80	51,09	45,45	48,10	51,39	44,75
H	6,40	6,00	5,59	6,13	5,95	5,40	6,62
O	49,75	46,20	43,32	48,42	45,95	43,31	48,63
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	10. Chodnew. Fruchtmark d. Aepfel. Bei 115°.			10. Chodnew. Mark v. Rüben. Bei 115°.	11. Gladstone. Baumwolle.	12. Ransome. Baumwolle.
	a.	b.	c.	d.		
C	45,89	45,92	45,94	45,97	44,37	44,20
H	6,27	6,28	6,25	6,73	7,24	7,04
O	47,84	47,80	47,83	47,90	48,39	48,76
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	13. Schmidt u. Hecker. Baumwolle.	14. Pettenkofer. Baumwolle.	15. Mitscherlich. Schwed. Papier. Bei 140°.		16. Knop u. Schnedermann. Holzfaser a. *Cetrar. island.* Bei 80°.
			a.	b.	
C	43,27	44,5	44,22	45,82	43,4
H	6,30	6,1	6,23	6,25	6,4
O	50,43	49,4	49,55	47,93	50,2
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

17. Schlossberger u. Döpping.

	Holzfaser aus Kork. Bei 100°.	*Polyporus fomentar.* Bei 100°.	*Daed. querc.* Bei 100°.	*Polyporus destruct.*	
	a.	b.	c.	d.	e.
C	44,91	45,37	45,52	43,08	43,92
H	6,05	6,82	6,31	6,24	6,65
O	49,04	47,81	48,17	49,68	49,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

18. F. Schulze.

	Schwed. Papier.	Baumwolle.	Flachs.	Holzfaser aus Stroh.	Holzfaser aus Wallnussschalen.	Holzfaser aus Hainbuche.	Holzfaser aus Steineiche.	Holzfaser aus Erle.	
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
C	44,10	41,16	44,35	44,58	44,11	42,71	44,51	43,96	48,70
H	6,38	6,09	5,97	5,99	6,03	6,05	6,00	5,96	6,20
O	49,52	52,75	49,68	49,43	49,86	51,24	49,49	50,08	45,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	F. Schulze. Holzfaser aus Acacie.	F. Schulze. Holzfaser aus Kiefern.	19. Erdmann. Holzfaser.	20. Béchamp. Aus Schiessbaumwolle.	21. Weber. Aus einem Wespennest.
	k.	l.			
C	44,29	44,54	44,05	43,3	52,55
H	6,09	6,00	6,26	6,3	7,97
O	49,62	49,46	49,69	50,4	39,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Alle Analysen nach Abzug der Asche berechnet.

2. Payen (*N. Ann. Sc. nat. Bot.* 11, 21 u. 27; 14, 73): a—i natürlich vorkommende, junge Holzfaser; k, zweimal, l und m einmal nach Darstellung 1 gereinigt; n mittelst Salpetersäure, o nach 1 dargestellt; p durch Ausziehen mit wässrigem Ammoniak, Salzsäure, Weingeist und Wasser, q nach vorhergehendem Eintrocknen mit wässrigem Kali durch gleiches Behandeln erhalten; r und s durch Ausziehen mit Wasser, wässrigem Ammoniak, Kali, Salzsäure, Weingeist und Aether; u nach 1 mit Chlorgas, t ebenso nicht mit Chlorgas behandelt; v nach 1, w nach 8, x und y nach 9, z und aa nach 10 dargestellt; bb mechanisch gereinigt.

3. Fromberg (*J. pr. Chem.* 32, 198): a, c, e, g, i, durch einmaliges, b, d, f, h, k durch zweimaliges Behandeln der entsprechenden Pflanzentheile nach einander mit wässrigem Natron, Salzsäure, Aether und Weingeist.

4. v. Baumhauer (*J. pr. Chem.* 32, 204 und 210). a durch Ausziehen mit Aether, Weingeist und Wasser, b ausserdem mehrere Male mit Eisessig behandelt, mit heissem Weingeist und Wasser gewaschen. c bis e wurden aus der zur Analyse a benutzten Substanz dargestellt, und zwar wurde c lange mit kochendem wässrigen Ammoniak behandelt, mit kochendem Wasser, Eisessig, Wasser und Weingeist gewaschen, d mit schwacher heisser Natronlauge ausgezogen, mit schwacher kochender Salzsäure, warmem Wasser, Weingeist und Aether gewaschen, e wiederholt mit Kalilauge, Eisessig, Wasser, Weingeist und Aether behandelt. — f wurde wie a erhalten und ergab bei folgender Behandlung g bis k: g durch Hinstellen mit schwacher kalter Natronlauge, h durch 8tägiges Digeriren damit, i durch 2maliges Hinstellen mit kalter conc. Kalilauge jedesmal einige Wochen, g, h und i wurden dann noch mit Wasser, Eisessig, kochendem Wasser, Weingeist und Aether ausgezogen. k wurde aus f durch Behandeln mit Chlor, kaltem, kochendem Wasser, Weingeist und Aether erhalten. Ebenso wurde l wie a erhalten und zur Darstellung von m ein Mal, von n zwei Mal wie i behandelt. l wie k behandelt lieferte o. — p und r wurden durch Ausziehen mit Aether, Weingeist, kochendem Wasser und Salzsäure dargestellt und lieferte p die Substanz q, als es wie i behandelt wurde. — s, v, y durch Ausziehen mit Aether, Weingeist, kochendem Wasser und Salzsäure erhalten, lieferten t, w, z durch Behandeln mit Chlor, kaltem, kochendem Wasser, Weingeist und Aether, lieferten u, x, aa durch 5tägiges Hinstellen mit conc. Kalilauge, Waschen mit kaltem und heissem Wasser, Behandeln mit Chlor und Waschen. bb war mit kochendem Wasser und Salzsäure, cc dann noch mit concentrirter Kalilauge, Chlor, Wasser, Weingeist und Aether behandelt.

5. Blondeau de Carolles (*Rev. scient.* 14, 476). — 6. Mulder a bis f nach 2; 7. Rochleder u. Heldt a bis e nach 8; 8. Rochleder nach 7; 9. Schaffner nach 6 dargestellt.

10. Chodnew. a durch Wasser mit Wasser, Weingeist und Aether; b durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser, Weingeist und Aether; c durch Behandeln mit wässrigem Kali, schwacher Salzsäure, Wasser, Weingeist und Aether erhalten. — 11. Gladstone (*Mem. Chem. Soc.* 3, 412). 12. Ransome (*Phil. Mag. J.* 30, 1). — 13. Schmidt u. Hecker (*J. pr. Chem.* 40, 257). — 14. Pettenkofer (*Allg. Zeitung* 12. Decbr. 1846). — 15. Mitscherlich b schon etwas zersetzt. — 16. Knop u. Schnedermann (*J. pr. Chem.* 40, 386) nach 8 dargestellt. — 17. Schlossberger u. Döpping. (*Ann. Pharm.* 52, 113) a nach 11; b, c, e durch Ausziehen mit heissem Wasser, schwachem wässrigen Kali, Salzsäure und Weingeist erhalten, d natürlich vorkommend. — 18. F. Schulze a käufliches gewaschenes Papier; b—l nach 5 dargestellt. — 19. Erdmann. Holzfaser aus einer Lösung von Baumwolle in wässrigem Kupferoxydamoniak mit Weingeist abgeschieden. — 20. Béchamp (*Compl. rend.* 37, 134; *Inst.* 1853, 261) Holzfaser mittelst Einfach-Chloreisenlösung aus Schiessbaumwolle dargestellt. — 21. Weber (*Pharm. Viertelj.* 7, 538; *Pharm. Centrbl.* 1858, 864): aus einem Wespennest; entsprechend der Formel $C^9H^8O^5$.

Die Zusammensetzung der Holzfaser entspricht der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$

PAYEN, $C^{24}H^{20}O^{20}$ MITSCHERLICH, GERHARDT, SCHULZE, der Formel $C^{18}H^{12}O^{11}$ GAY-LUSSAC u. THÉNARD, $C^{18}H^{12}O^{16}$ PROUST, $C^{36}H^{31}O^{28}$ ROCHLEDER u. HELDT, $C^{24}H^{21}O^{21}$ MULDER, v. BAUMHAUER, KNOP u. SCHNEDERMANN. — Nach READE (*Lond. Ed. Mag. J.* 11, 421) besitzen die Spiralgefässe der Pflanzen andere Zusammensetzung als Zellgewebe.

Zersetzungen. 1. Holzfaser bleibt in *trockner Luft* bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, geht aber in *feuchter Luft* in Verwesung und Fäulniss über (s. Holz). — 2. Wird bei der *trocknen Destillation*, ohne zu erweichen, zu schmelzen oder sich merklich aufzublähen, braun, dann schwarz, verbreitet brenzlichen Geruch, liefert wasserhelles, zuletzt braun gefärbtes, aus Wasser, Holzgeist, brenzlichem Oel und Essig bestehendes Destillat, entwickelt gleichzeitig brennbare Gase und lässt leicht und vollständig an der Luft verbrennliche Kohle. — Mark des Hollunderstammes, der Sonnenblumenstengel und Klettenwurzeln bräunt sich bei 210° und wird weniger zähe, SCHAFFNER; die in der Hitze gebräunte Holzfaser ist weniger hygroscopisch als vorher, RUMFORD; selbst aus Kaffeebohnen dargestellt riecht sie beim Erhitzen nicht von der aus Holz abgeschiedenen verschieden und nicht nach gebranntem Kaffee. ROCHLEDER. — Behutsam im Glasrohr bis zur gelben Färbung erhitzt wird Leinfaser dünner nnd glänzender, als unter gleichen Umständen sich mehr verdrehende und wolliger werdende Baumwollenfaser (zum Nachweis von Baumwolle in Leinen anwendbar). BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 30, 257; *Ann. Pharm.* 47, 329).

3. Beim *Anzünden* verbrennt Holzfaser mit Flamme ohne Rückstand zu lassen. — Mit wässrigem chlorsauren Kali getränkte Baumwolle verbrennt wie Schiesspulver. DUMAS (*Compt. rend.* 23, 984). Mit Kalium oder Natrium gemengte Holzfaser verbrennt mit lebhafter Lichtentwicklung und lässt Kohle. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Mit einer Lösung von 1 Th. Pottasche in 4 Th. Wasser getränktes Papier, oder von 1 Th. Pottasche in 2 Th. Wasser getränkte Leinen- oder Baumwollen-Zeuge nach dem Trocknen an eine Flamme gebracht, verkohlen ohne sich zu entzünden. KIRCHHOFF (*Scher. Nord. Bl.* 1, 122). — Wiederholt mit Alaunlösung getränkte und hinterher mit Ammoniak befeuchtete, oder mit Chlorcalciumlösung getränkte und hinterher mit kohlensaurem Kali behandelte Zeuge entflammen im Feuer schwierig, mit Bleiessig getränkte uud hinterher mit Salmiak, oder Ammoniak, oder Alaun befeuchtete Zeuge gar nicht, sondern verglimmen in der Flamme wie Zunder. MORIN (*J. Pharm.* 27, 296; *J. pr. Chem.* 24, 281.) — Die Verbrennlichkeit von Zeugen wird vermindert, oder sie verbrennen ohne Flamme, wenn sie mit wässrigen Lösungen von salzsaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem oder borsaurem Ammoniak, oder mit Gemengen von gleichviel salz- und phosphorsaurem Ammoniak, oder mit Borax, oder mit Gemengen von gleichviel salzsaurem Ammoniak und Borax getränkt sind. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 18, 211; *Schw.* 34, 245). — Zeuge sind unverbrennlich, wenn sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd getränkt und hinterher durch wässriges Ammoniak gezogen sind, so dass sich Zinkoxyd auf und in ihnen niederschlägt, MORIN, wenn sie mit wässrigem schwefelsauren Natron getränkt sind, SMITH (*N. Phil. Mag.* 34, 116; *Dingl.* 111, 382), ebenso mit wässrigem schwefelsauren Ammoniak, oder mit wässrigem wolframsauren Natron von 28° Tw., in dem 3 Proc. phosphorsaures Natron zugleich gelöst war. VERSMANN u. OPPENHEIM (*Chem. News* 1860, 20; *Pharm. Centrbl.* 1860, 352).

4. Holzfaser liefert beim Destilliren mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* Ameisensäure und einen besondern Stoff, der sich grösstentheils entfernen lässt, wenn man nach dem Neutralisiren der Säure destillirt. GMELIN (*Pogg.* 16, 55).

5. Holzfaser wird durch *Chlor* bei Gegenwart von Wasser in der Wärme unter Kohlensäureentwicklung zersetzt; in gleicher Weise wirken *unterchlorigsaure Salze*. Vergl. BARTICK's Angaben beim Stärkmehl (VII, 541). — Mit wässrigem Chlor oder Chlorkalk lange behandelte Baumwolle, rohe Flachs- oder Hanffaser wird pulvrig, gibt nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen bis zum Glühen ein Gasgemenge von Kohlenoxyd und einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen, C^3H^4. MORIN (*Ann. Chim. Phys.* 49, 311; *Bull. univers.* 50, 337; *Schw.* 66, 362). — Die mit Chlor gebleichte Holzfaser ist selbst nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und wässrigem Alkali chlorhaltig. LEYKAUF (*J. pr. Chem.* 21, 316). — Ueber Bleichen von Papiermasse mit Chlorkalk vergl. DARNIS (*Dingl.* 137, 376), DE KONINCK (*Dingl.* 144, 359). — In gesättigtes *Chlorwasser* eingetaucht und nach 1 Minute mit überschüssigem Ammoniak befeuchtet wird die Faser von *Phormium tenax* lebhaft roth, italienischer Hanf pomeranzengelb, nach 1 Minute dunkler, französischer Hanf nach dem Rösten in Gruben dunkler, aber nicht so stark als die Faser von *Phormium tenax*, franz. Leinen schwächer als Hanf, Baumwolle nur sehr schwach gefärbt. GAUDICHAUD, PAYEN, BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 29, 492).

6. Durch trocknes *Iod* wird feuchte Holzfaser bei 150° ebenso wie durch Chlor unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. — Holzfaser wird durch wässriges Iod nicht gefärbt, PAYEN, SCHLEIDEN, aber gebläut, wenn hinterher Vitriolöl darauf einwirkt, PAYEN, SCHLEIDEN, SCHACHT, oder wenn sie vorher mit Kali gekocht ist, SCHLEIDEN, MITSCHERLICH; ferner wenn eine Lösung von Chlorzinkjod darauf einwirkt. F. SCHULZE, SCHACHT, RADLKOFER. (S. Zersetzungen mit Vitriolöl, Kali und Chlorzink). — Direct werden durch wässriges Iod blau gefärbt das Zellgewebe der *Cetraria islandica*, MEYEN; die Embryozellen von *Schotia latifolia*, *speciosa*, *Hymenaea courbaril*, *Mucuna urens* und *Tamarindus indica*, weil sie nicht aus Holzfaser, sondern aus vegetabilischem Amyloïd (VII, 534) bestehen, SCHLEIDEN. TRÉCUL (*Compt. rend.* 47, 687) verwirft diese Bezeichnung und sieht die mit Iod sich direct bläuende Zellenmembran als Uebergangsstufe zwischen amorphem Stärkmehl und eigentlicher Holzfaser an. Er beobachtete die directe blaue Färbung durch Iod am Zellgewebe mehrerer Phanerogamen, an den Epidermiszellen und dem Unter-Cuticulargewebe von *Ornithogalum pyrenaïcum*, *O. narbonense*, *O. longibracteatum*, *Scilla autumnalis*, jedoch nicht constant, ferner sehr schwach an den Embryonalzellen von *Tamarindus indica* und *Mucuna urens*, verschieden stark doch immer deutlich an den Eiweisszellen von *Iris Pseud-Acorus*, *I. sibirica* u. a., *Tulipa sylvestris*, *Ornithogalum pyrenaïcum*, *O. longibracteatum*, *O. narbonense* u. a., *Morob iridioides*, *Agraphis campanulata* u. a., *Hyacinthus orientalis*, *Uropetalum serotinum*, *Gladiolus psittacus*, *Muscari racemosum*, *Cypella plumbea*, *Scilla amoena* u. a., *Bellevalia romana*, *Polygonatum latifolium* u. a., *Asparagus amarus*, *Libertia paniculata* u. a.; dagegen bläuten sich die Embryozellen von *Hymenaea courbaril* nicht und die von *Mimuseps Kummel* erst nach kurzem Kochen mit Wasser.

7. Durch Eintauchen in concentrirte *Salpetersäure*, oder in ein Gemenge von *Salpetersäure* und *Vitriolöl*, oder von Salpeter und Vitriolöl wird Holzfaser ohne aufgelöst zu werden und ohne Aenderung ihrer Form in ein Gemenge verschiedener explosiver stickstoffhaltiger Verbindungen, die Schiessbaumwolle oder das Pyroxylin verwandelt. — Verdünntere Salpetersäure zerfrisst die Holzfaser, erzeugt mit Stärkmehl, Gummi, Pektinsäure und Aepfelsäure verwandte oder übereinkommende Materien und löst sie erst bei

längerem Kochen in ganz zersetzter Gestalt, wie es scheint, besonders Kleesäure und Korksäure erzeugend.

Ueber die Bildung der Schiessbaumwolle vergl. unten das Nähere.

Baumwolle, Leinen oder Papier werden durch 2 bis 3 Minuten langes Eintauchen in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. pergamentartig und für Licht und Wasser undurchdringlich, weil sie sich mit Xyloïdin (VII, 560) bedeckt haben. PAYEN (*N. Ann. Sc. nat. Bot.* 10, 164). PELOUZE (*J. pr. Chem.* 16, 171).

Papier schwillt in kalter concentrirter Salpetersäure zu einer Gallerte auf, die sich an einzelnen Stellen mit Iod bläut, also Stärkmehl hält; ist das Papier hinreichend zersetzt, so bleibt nach dem Auswaschen desselben mit Wasser, wobei sich Aepfelsäure zu lösen scheint, eine durchscheinende bräunliche, dichte, hornartige Masse, die in der Hitze Erweichen und Aufblähen zeigt und eine glänzende Kohle lässt. GMELIN.

Flachs und Papier werden bei 4tägigem Liegen in rauchender Salpetersäure unter Salpetergasentwicklung gallertartig, nach dem Waschen mit Wasser und wässrigem Ammoniak ist Flachs gelb, Papier ungefärbt, beide besitzen noch die Zusammensetzung und Structur der Holzfaser, wonach ihnen die Säure nur fremdartige Beimengungen entzogen hat, ohne sie in Xyloïdin verwandelt zu haben MULDER (*J. pr. Chem.* 39, 150).

Einige Secunden in gewöhnliche Salpetersäure eingetaucht wird Hanf blassgelb, Flachs nicht verändert, neuseeländischer Hanf (*Phormium tenax*) sogleich blutroth; letztere Färbung erfolgt auch nach dem Bleichen, oder nach dem Behandeln der Faser mit wässrigem Kali; kann daher zur Entdeckung der neuseeländischen Hanffaser in Geweben dienen. VINCENT (*Compt. rend.* 24, 542). — In Salpetersäure färben sich blassroth die Fasern von *Cocos nucifera* u. *aurara*, von mehreren Arten *Cordyline*, *Pandanus*, *Agave*, von *Mauritia flexuosa*, verschiedenen Arten *Cissus*, von *Phellandrium aquaticum*, *Raphanus sativus*, von *Abaca* aus Manilla, von 2 Arten *Protras.* GAUDICHAUD, PAYEN, BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 24, 542). Die Färbung rührt von inkrustirenden Substanzen her. VINCENT. — In kochender Salpetersäure färbt sich Baumwolle wenig oder gar nicht, während thierische Faser sich darin dauernd gelb färbt (zur Prüfung wollener Gewebe auf Baumwolle brauchbar). BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 30, 257; *Ann. Pharm.* 47, 329).

In kalter Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. wird schwed. Papier gar nicht, in auf 100° erwärmter nur wenig zersetzt. MITSCHERLICH. — Kocht man Tannensägespäne mit 10 Th. käuflicher Salpetersäure und 2 Th. Wasser, so lange noch rothe Dämpfe frei werden, so werden dieselben unter gleichzeitiger Bildung von Kleesäure in eine weiche kleisterartige Masse verwandelt, die nach SACC (*N. Ann. Chim. Phys.* 25, 218) Pektinsäure, nach PORTER (*Ann. Pharm.* 71, 115) eine eigenthümliche, von der Pektinsäure verschiedene Säure ist. Vergl. das Nähere bei Pektinsäure.

8. Durch *Vitriolöl* wird Holzfaser (Baumwolle) zuerst aufgelokkert, dann gelöst, aus der Lösung fällt Wasser eine gallertartige, in Wasser unlösliche Masse ohne Rotationsvermögen. Diese geht bei längerem Stehen der Lösung in eine zweite gallertartige, in Wasser ohne Rotationsvermögen lösliche Masse (lösliche Holzfaser) über, darauf entsteht Holzdextrin von viel geringerem Rotationsvermögen als Dextrin, das sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker verwandelt. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 42, 1213; *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 461; *Ann. Pharm.* 100, 367: *J. pr. Chem.* 69, 449). Holzfaser wird beim Erwärmen mit mässig concentrirtem Vitriolöl zuerst in Gummi und gleichzeitig in Holzschwefelsäure verwandelt, BRACONNOT; zuerst in Dextrin, PAYEN (*N. Ann. Sc. nat. bot.* 10, 85), zuerst in Stärkmehl, SCHLEIDEN, MITSCHERLICH, dann in Gummi, SCHLEIDEN, in Dextrin, MITSCHERLICH, und schliesslich beim Digeriren der mit Wasser

verdünnten Lösung in Zucker übergeführt. BRACONNOT. Es entsteht zuerst eine eigenthümliche Substanz, WACKENRODER's (*N. Br. Arch.* 47, 170) künstliches Stärkmehl, dann Amyloïd und darauf Dextrin. SCHACHT (*N. Br. Arch.* 47, 157). — Aus ihrer Lösung in wässrigem Kupferoxydammoniak mittelst Kochsalzlösung ausgeschiedene, amorphe Baumwollenfaser wird durch kochende verdünnte Schwefelsäure ½ Stunde früher als organisirte Baumwolle in Zucker übergeführt. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 110, 247). Aus Kaffeebohnen dargestellte Holzfaser wird selbst nach 36stündigem Kochen mit mässig starkem Vitriolöl nur in eine mit dunkler Farbe in Wasser theilweis lösliche Masse verwandelt. ROCHLEDER. Erhitzt man Leinwand oder Papier mit schwefelsäurehaltendem Wasser im Papin'schen Topf nicht bis zu 200°, so wird nur ein kleiner Theil löslich und in Zucker verwandelt. GMELIN. — Ueber Darstellung von Zucker und Weingeist aus Holzsägespänen mittelst Schwefelsäure s. ARNOULD (*Compt. rend.* 39, 807; *Inst.* 1854, 366).

Auf Grund dieser Veränderungen färbt sich mit Vitriolöl behandelte Holzfaser mit Iod violett, blau, zuletzt weinroth. — Ganz junges Pflanzenzellgewebe wird nach der Behandlung mit Vitriolöl durch Iod nicht gebläut, weil es noch nicht aus Holzfaser besteht; älteres wird sogleich blau und während junges Pflanzenzellgewebe durch Iod und concentrirte Schwefelsäure oft ohne sich zu bläuen sogleich braun wird, muss zur Erzeugung einer blauen Färbung durch Iod auf älteres Zellgewebe concentrirte Säure einwirken, ganz altes Zellgewebe sogar vor dem Einwirken von Vitriolöl und Iod erst mit wässrigem Kali behandelt werden. TRÉCUL (*Compt. rend.* 47, 688). — Eine Bläuung des Pflanzenzellgewebes durch Iod erfolgt, wenn vorher ein Gemenge von 1 Th. Wasser und 3 Th. Vitriolöl ½ Minute lang eingewirkt hat, SCHLEIDEN, LIEBIG, SCHACHT, (*N. Br. Arch.* 14, 25); wenn man es mit ziemlich concentrirtem wässrigen Zweifach-Iodkalium tränkt und zweifach-gewässertes Vitriolöl darauf tropft. SCHLEIDEN. Baumwolle wird durch Iodtinctur grün, wenn sie vorher in einem Gemenge von 1 Th. Vitriolöl und 2 Th. Wasser eingeweicht war, dunkelblau, wenn ein Gemenge von 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser vorher darauf einwirkte. REINSCH. Aus wässrigem Kupferoxydammoniak mittelst Kochsalzlösung abgeschiedene, amorphe Holzfaser färbt sich schon mit weingeistigem Iod direct violett bis weinroth und wird mit Iod und einem Tropfen Vitriolöl benetzt sogleich prächtig blau. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 110, 247).

Die saure Lösung, welche von der durch Vitriolöl veränderten Faser abfiltrirt wurde, bläut Iod und hält einen Körper gelöst, der durch Wasser in weissen Flocken, durch weingeistiges Iod als dunkelblauer Niederschlag fällbar ist (lösliche Holzfaser? SCHW.). LIEBIG, REINSCH. — Nach einstündigem Einwirken des Vitriolöls auf Baumwolle wird die Säure durch Wasser nicht mehr gefällt. MULDER (*J. pr. Chem.* 39, 152).

Die blaue Färbung der mit Vitriolöl behandelten Holzfaser tritt nicht ein, wenn sie vor dem Zusatz von weingeistigem Iod mit Wasser übergossen wurde (wobei sich nur Iod ausscheidet), LIEBIG; die gebläute Holzfaser verliert ihre Farbe beim Erwärmen mit Wasser und erhält sie beim Erkalten oder nach abermaligem Zusatz von Iod nicht wieder, LIEBIG, sie verliert sie in vielem Wasser, MULDER, besonders beim Reiben mit vielem Wasser, erscheint dann mürbe, färbt sich mit Wasser und weingeistigem Iod von gefälltem Iod braun, wird nach Einwirkung von mit ½ Th. Wasser gemengtem Vitriolöl durch weingeistiges Iod wieder gebläut, durch Behandeln mit vielem Wasser wieder entfärbt, jedoch nur so lange, als die Einwirkung des Vitriolöls einen gewissen Grad nicht überschritten hat (so lange noch unveränderte Holzfaser vorhanden ist, GM.). REINSCH.

Die blaue Färbung der mit Vitriolöl behandelten Holzfaser durch Iod wird durch Bildung von Stärkmehl bedingt, SCHLEIDEN, SCHACHT, REINSCH, MITSCHERLICH; sie ist kein Beweis für Stärkmehlbildung, sondern erfolgt, weil ein in der Säure löslicher, durch Wasserzusatz aber niederfallender Körper gebildet wird, auf dem sich, wie auf Stärkmehl, Iod mechanisch niederschlägt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 42, 308).

Ueber das Verhalten von Holzfaser (Baumwolle) unter dem Mikroskop beim Einwirken von Vitriolöl und Iod vergl. SCHACHT (*N. Br. Arch.* 47, 157), PAYEN (*Compt. rend.* 23, 999), MITSCHERLICH.

Vor ihrer Lösung in Vitriolöl quillt Holzfaser auf und wird durchscheinend. — Diese Eigenschaft lässt sich zur Erkennung von Leinen- und Baumwollenfäden in wollenen Zeugen benutzen: beim $^1/_4$ stündigen Liegen solcher Zeuge in Vitriolöl gehen Leinen- und Baumwollenfäden in eine kleisterähnliche Masse über, Wollenfäden bleiben unverändert. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 73, 498). — Da ferner die zur Auflösung der Baumwollen- und Leinenfaser durch Vitriolöl nöthige Zeit verschieden ist, so erkennt man Baumwolle in der Leinwand folgendermassen. Man taucht das wiederholt mit Regenwasser gewaschene, mit Wasser gekochte und getrocknete Zeug zur Hälfte in Vitriolöl, lässt $^1/_2$—2 Minuten liegen, drückt behutsam unter Wasser mit den Fingern, wäscht mit Wasser, legt einige Augenblicke in wässriges Ammoniak, kohlensaures Kali oder Natron und trocknet nach dem Abwaschen mit Wasser und Pressen zwischen Fliesspapier. Hierdurch werden Baumwollenfäden gelöst; die Leinenfäden je nach der Dauer des Eintauchens nur dünner und durchscheinender, erstere werden schon nach kurzem Eintauchen durchsichtig, wenn die Leinenfäden noch weiss und undurchsichtig sind. KINDT (*Ann. Pharm.* 61, 253). — Lässt man Papier $^1/_2$ Minute in Vitriolöl von 66° liegen und wäscht es sogleich, erst mit reinem, dann mit schwach ammoniakalischem Wasser, so erhält man eine dem Pergament sehr ähnliche Substanz, POUMARÈDE u. FIGUIER's *Papyrine* (*Mem. sur le Ligneux et sur quelques produits, qui lui sont isomères, Paris* 1847), das *vegetabilische Pergament* von HOFMANN und WARREN DE LA RUE (*Ann. Pharm.* 112, 243; *J. pr. Chem.* 78, 488). — Man taucht nach GAINE (*Ann. Pharm.* 112, 244) ungeleimtes Papier in ein Gemenge von $^1/_2$ Maass Wasser und 1 Maass Vitriolöl, nach HOFMANN von $^1/_4$—$^1/_2$ Maass Wasser und 1 Maass Vitriolöl und wäscht es mit ammoniakhaltigem Wasser; bei nur wenig schwächerem Vitriolöl ist die Bildung äusserst unvollkommen, bei zu langem Liegen in zu concentrirtem Vitriolöl, oder bei 15° überschreitender Temperatur erfolgt Verkohlung oder Lösung. HOFMANN. Vergl. REINSCH (*Dingl.* 156, 156, *Chem. Centrbl.* 1860, 491). DULLO (*Dingl.* 158, 392; *Chem. Centrbl.* 1860, 25). — Nicht nur Flachsfaser, sondern auch Baumwollenfaser enthaltende Papiere geben, letztere rascher als erstere, solche Pergamente, DULLO, die nur auf ihrer Oberfläche hornartig sind, die Zusammensetzung der reinen Holzfaser besitzen, 5 mal mehr Cohäsion als das dazu verwendete Papier, $^3/_4$ mal so viel als thierisches Pergament zeigen, viel Widerstand gegen chemische Agentien bieten und im Wasser selbst beim Sieden nur erweichen, aufquellen, nach dem Trocknen aber wieder unverändert erscheinen. HOFMANN.

Mit Vitriolöl übergossenes schwedisches Papier war nach 4 Wochen schwarz, hygroscopisch, enthielt nach Abzug der Asche 68,04 C, 3,37 H und 27,99 O, während in Lösung Holzschwefelsäure enthalten war; nach 12 Wochen war es in Kohle von ähnlicher Zusammensetzung verwandelt. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 35, 199).

Beim Destilliren von Holzfaser mit Vitriolöl (auch mit *Phosphorsäure* oder *Chlorzinn*) geht vor der Verkohlung ein flüchtiges Oel über, dann wird Ameisensäure (schweflige Säure? GM.) erhalten. Das flüchtige Oel riecht nach Zimmt und Blausäure. EMMET (*Sill. am. J.* 32, 140; *J. pr. Chem.* 12, 120). Bei Anwendung von Sägespänen oder Spreu erhielt STENHOUSE Furfurol (*Phil. Mag. J.* 18, 122; *Ann. Pharm.* 35, 301).

9. Holzfaser wird durch *concentrirte Salzsäure* in gleicher Weise wie durch Vitriolöl in lösliche Holzfaser und Holzdextrin verwandelt. BÉCHAMP. Die durch Wasser fällbare Lösung der Baumwolle in rauchender Salzsäure besitzt kein Rotationsvermögen. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 51, 255).

10. Mit *Benzoesäure* 50—60 Stunden auf 200° erhitzt, oder mit Benzoesäure und Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bildet Baumwolle eine der Benzoesäure-Glucose ähnliche oder mit ihr identische Verbindung. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 60, 111). — Mit *Buttersäure* und Vitriolöl 50—60 Stunden auf 100° erhitzte Baumwolle liefert Spuren von Buttersäure-Glucose, BERTHELOT; mit *Stearinsäure* 50—60 Stunden auf 200° erhitzte Baumwolle Stearinsäure-Glucose. BERTHELOT.

11. *Fluorborongas* schwärzt Holzfaser fast augenblicklich. BERTHELOT (*Compt. rend.* 47, 227).

12. Wird Holzfaser mit concentrirtem *wässrigen Ammoniak* mehrere Tage auf 150° erhitzt, so verwandelt sie sich in eine feste, braune, gummiartige Masse, die bitter schmeckt, beim Erhitzen nach gebratenem Fleisch riecht und an der Luft zerfliesst. Ihre Lösung lässt sich durch Beinkohle entfärben und wird durch Galläpfelaufguss gefällt. Diese Masse entwickelt beim Schmelzen mit Kalistücken, nicht beim Kochen mit Kalilauge oder mit Kalkmilch eine 2,5—3 Proc. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak. SCHÜTZENBERGER (*Krit. Zeitschr.* 4, 65).

13. Wird Holzfaser mit 5 Th. *schmelzendem Kali* und wenig Wasser lange bis fast zum Rothglühen erhitzt, so wird unter Aufschwellen und ohne Ausscheidung von Kohle Wasserstoff entwickelt und kleesaures Kali gebildet. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 41, 398; *Pogg.* 17, 171; *Schw.* 58, 87). — Aetzkali erzeugt aus Holzfaser in hoher Temperatur zuerst Ameisensäure, dann Ulminsäure. PELIGOT (*Compt. rend.* 9, 135). — *Wässriges Kali* von 1,5 spec. Gew. löst Holzfaser beim Kochen mit brauner Farbe; die in der Lösung enthaltene Ulminsäure verschwindet bei 4—5stündigem Erhitzen derselben auf 200—225°, worauf Kleesäure, Essig-, Ameisen- und Kohlensäure gebildet werden. 100 Th. Sägespäne und 300 Th. Kalihydrat liefern 70 Th. Kleesäure, die bei starkem Erhitzen der Lösung sich theilweis zersetzt. POSSOZ (*Compt. rend.* 47, 207; *J. pr. Chem.* 76, 314). Wird Papier mit 4 Th. Kalihydrat geschmolzen, so enthält die blassgelbe, unter sehr starkem Aufblähen gebildete Masse Kleesäure, die 46,4 Proc. vom Papier an kleesaurem Bleioxyd liefert. BUCHNER u. HERBERGER (*Repert.* 38, 189).

Mit Wasser befeuchtete Holzfaser entwickelt in einer Retorte mit gleichviel Kalihydrat erhitzt Wasserstoff und viel Holzgeist. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 72, 208). — Holzspäne und Leinwand in gleicher Weise mit wässrigem Kali eingedampft lassen wenig Wasser und brenzliches Oel übergehen, während im Rückstande essigsaures Kali und aus der Lösung durch Säuren fällbarer Moder enthalten ist, BRACONNOT; sie entwickeln bei stärkerem Erhitzen des eingedampften Gemenges Kohlenwasserstoff, worauf der Rückstand mit Wasser und Sauerstoff in Berührung Moder bildet. CHEVREUL (*Mem. du Mus.* 1825, 379). SPRENGEL (*Kastn. Arch.* 8, 170).

Holzfaser bleibt unverändert beim Kochen mit schwacher Kalilauge, PAYEN, mit concentrirter verwandelt sie sich in Stärkmehl, SCHLEIDEN, löst sich unter vorhergehendem Aufschwellen und geht in Zucker über. BARRESWIL u. RILLIET (*N. J. Pharm.* 21, 205). Daher färbt sich mit wässrigem Kali gekochte, oder mit Kalihydrat erhitzte Holzfaser mit Iod violett bis blau, MITSCHERLICH, ebenso bis zur Salzhaut mit wässrigem Kali eingedampftes Pflanzenzellgewebe, das sich beim Kochen mit Wasser wieder entfärbt, nur

nach nochmaligem Behandeln mit Kali mit Iod wieder bläut, schliesslich beim Behandeln mit Kali in Ulmin verwandelt wird. SCHLEIDEN (*Ann. Pharm.* 42, 301). — Auf die Eigenschaft der Leinfaser, beim Kochen mit einem Gemenge von gleichviel Wasser und Kalihydrat stark gelb zu werden, während sich Baumwolle damit wenig oder gar nicht färbt, gründet BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 30, 257; *Ann. Pharm.* 47, 329) eine Prüfung von Leinwand auf Baumwolle.

14. *Concentrirtes wässriges Chlorzink* löst Holzfaser beim Erhitzen unter Aufschwellen ohne Färbung und verwandelt es in eine modificirte Holzfaser, dann in Zucker. BARRESWIL u. RILLIET. (*N. J. Pharm.* 21, 205; *J. pr. Chem.* 56, 58). — Sobald Holzfaser mit dem wässrigen Chlorzink in Berührung kommt, färbt sie sich mit Iod dunkelblau, BARRESWIL u. RILLIET, daher bläut sie sich sogleich mit wässrigem *Chlorzinkjod*, F. SCHULZE, wobei eine allmähliche Lösung oder Formzerstörung nicht stattfindet. RADLKOFER (*Ann. Pharm.* 94, 332). — Zur Darstellung des wässrigen Chlorzinkjods verdampft man die Lösung des Zinks in Salzsäure in Berührung mit überschüssigem Zink zum Syrup, löst darin Iodkalium bis zur Sättigung, setzt Iod hinzu und verdünnt, wenn nöthig, mit Wasser, SCHACHT (*Das Mikroskop etc.* Berlin, 1851, 31); oder besser, man verdünnt den neutralen Syrup mit destillirtem Wasser bis zu 1,8 spec. Gew. bei 15°, und löst darin 6 Proc. Iodkalium und so viel Iod, als aufgenommen wird. RADLKOFER.

In warmes concentrirtes wässriges Chlorzink eingetauchtes Papier verwandelt sich, wie mit Vitriolöl, in vegetabilisches Pergament. DULLO (*Dingl.* 158, 392; *Chem. Centr.* 1861, 25).

15. Lässt man wässriges *Zweifach-Chlorzinn* auf Baumwolle oder Leinen eintrocknen und erhitzt dann auf 120—130°, so wird die Substanz durch Bildung von Caramelin schwarz gefärbt. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 30, 314; 39, 422).

16. Holzfaser ist nicht *gährungsfähig*. — Bringt man Scheiben von frischen Kartoffeln mit solchen von faulenden unter Wasser bei nicht zu niedriger Temperatur zusammen, so lösen sich die Zellen der ersteren von einander und das abfiltrirte Wasser enthält ein Ferment, welches in ähnlicher Weise hineingelegte frische Kartoffelscheiben zersetzt; das von einander getrennte Zellgewebe löst sich schliesslich, während die Stärkmehlkörner unverändert zurückbleiben. Das gebildete Ferment wirkt nur auf Holzfaser, ähnlich wie auch bei der Kartoffelkrankheit nur die Holzfaser zerstört wird. MITSCHERLICH (*Ann. Pharm.* 75, 307).

Verbindungen. Holzfaser ist in *Wasser* unlöslich.

Mit Basen. — Holzfaser (Leinwand) verschluckt 70—100 Maass Ammoniakgas. WALTER CRUM (*Ann. Pharm.* 55, 221).

Holzfaser-Kali. — Lässt man Baumwollengewebe 10—30 Minuten in syrupdicker Kalilauge liegen und wäscht mit Weingeist von 0,825 spec. Gew., so ist es nach dem Trocknen um $^1/_{10}$ zusammengeschrumpft und enthält 14,72 Proc. Kali, entsprechend der Formel $C^{24}H^{20}O^{20},KO$ (Rechnung 14,59 Proc.). GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 17; *J. pr. Chem.* 56, 248).

Holzfaser-Natron. — Lässt man Baumwollengewebe 10—30 Minuten in Natronlauge von 1,342 spec. Gew. liegen und wäscht mit heissem Weingeist von 0,825 spec. Gew., so ist es nach dem Trocknen um $^1/_4$ zusammengeschrumpft und enthält im Mittel 9,68 Proc. Natron, entsprechend der Formel $C^{24}H^{20}O^{20},NaO$ (Rechnung 9,65 Proc.). Eine gleiche Verbindung geht gewöhnliche, nicht gewebte Baumwolle ein; längeres Eintauchen oder Anwendung con-

centrirterer Natronlösung scheint theilweise Lösung und Zersetzung derselben zu bewirken. Auch nach anderen Verhältnissen verbindet sich Holzfaser mit Natron, nie aber mit mehr Natron als die obige Verbindung enthält. Wasser entzieht dem Holzfaser-Natron alles Natron und lässt eine mehr zusammengezogene Holzfaser zurück, die nach dem Färben glänzender als gewöhnliche Holzfaser erscheint. GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 17; *J. pr. Chem.* 56, 247).

Aus wässrigen Lösungen von *Alaun* und *essigsaurer Alaunerde* scheidet Baumwolle keine Alaunerde, WALTER CRUM (*Phil. Mag.* 35, 334; *J. pr. Chem.* 50, 125), ERDMANN u. MITTENZWEI; aber trocknet die Lösung von essigsaurer Alaunerde, essigsaurem Eisenoxyd oder anderen Salzen mit flüchtiger Säure auf der Baumwolle ein, so wird nach kurzer Zeit das Salz zersetzt, die Säure verflüchtigt und die Base so fest mit der Baumwolle gefällt, dass sie durch Waschen mit Wasser davon nicht zu entfernen ist. Diese Verbindung ist nur eine mechanische, sie beschränkt sich nur auf das Innere der eine Röhre bildenden Baumwollenfaser. WALTER CRUM (*Ann. Pharm.* 55, 223). — Die Structur der Baumwolle ist ohne Einfluss auf ihr Verhalten zu Metallsalzlösungen; organisirte Baumwolle hatte bei 24stündigem Digeriren mit kalt gesättigtem wässrigen Alaun bei 40—50° keine Schwefelsäure, höchstens Spuren von Alaunerde, amorphe, aus wässrigem Kupferoydammoniak ausgeschiedene Baumwolle hatte aus 10 procentigem wässrigen Alaun nichts aufgenommen. ERDMANN u. MITTENZWEI.

Färben der Baumwolle beruht auf ihrer mechanischen Flächenanziehung für gewisse Farbstoffe, WALTER CRUM, ERDMANN u. MITTENZWEI, es kann daher sowohl organisirte, als amorphe Baumwolle gefärbt werden, BOLLEY (*Ann. Pharm.* 106, 235; *Dingl.* 148, 142; *J. pr. Chem.* 74, 381); allein von den Metallsalzlösungen (Beizen) nimmt sie nichts auf. VERDEIL (*Compt. rend.* 47, 961; *J. pr. Chem.* 77, 58). — Um Baumwolle, Flachs und Hanf so zu färben, dass sie durch Wasser oder durch Reiben ihre Farbe nicht mehr verlieren, muss der in die Fasern gedrungene Farbstoff unlöslich gemacht werden, indem ein wirkliches Anziehungsvermögen der Faser, wie bei Wolle oder Seide für die mit Beizen gemischten Farbstoffe nicht besteht. VERDEIL. — RUNGE hielt gefärbte Baumwolle für eine chemische Verbindung von Beizbasis, Farbstoff und Holzfaser; da sich gefärbte Baumwolle meist in wässrigem Kupferoxydammoniak unter Hinterlassung von Beizbasis und Farbstoff wie gewöhnliche Holzfaser löst, so kann dieses nicht der Fall sein. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 106, 235; *J. pr. Chem.* 74, 381).

Baumwolle nimmt selbst bei längerem Digeriren mit *gewässertem Eisenoxyd* kein Eisenoxyd auf. VERDEIL.

Mit Kupfer. — Holzfaser löst sich in wässrigem *basisch-unterschwefelsaurem*, auch *basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak*, SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 72, 109; *Chem. Centr.* 1858, 49), am leichtesten in wässrigem *basisch-kohlensaurem Kupferoxyd-Ammoniak*, SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 76, 344); in *wässrigem Kupferoxyd-Ammoniak.* PELIGOT (*Compt. rend.* 47, 1034). ERDMANN (*J. pr. Chem.* 76, 385) betrachtet (gegen SCHWEIZER, CRAMER u. A.) diese Lösung nicht als eine gleichartige, sondern als eine dem Kleister vergleichbare, welche die Holzfaser nur aufgequollen enthält.

Zur Darstellung der Kupferlösung (*Cuoxam*, CRAMER) löst man basisch-unterschwefelsaures Kupferoxyd ($4CuO, S^2O^5$), oder basisch-schwefelsaures Kupferoxyd in wässrigem Ammoniak; oder den in wässrigem Kupfervitriol durch kohlensaures Natron erzeugten, gewaschenen, im Wasserbade mässig getrockneten Niederschlag in wässrigem Ammoniak von 0,945 spec. Gew., SCHWEIZER; oder löst frisch gefälltes gewässertes Kupferoxyd in concentrirtem wässrigen Ammoniak, SCHLOSSBERGER, oder man lässt wässriges Ammoniak, das mit wenigen Tropfen Salmiaklösung versetzt ist, SCHWEIZER

durch Kupferdrehspäne (Cementkupfer, SCHWEIZER) fliessen. PELIGOT. — Die auflösende Kraft der Kupferlösung für Holzfaser nimmt mit ihrem Kupferoxydgehalt zu, und wird vermindert oder ganz aufgehoben durch Säuren, Salze, Zucker. SCHLOSSBERGER.

Baumwolle wird in wässrigem unterschwefelsaurem Kupferoxydammoniak gallertartig, dann schlüpfrig und bildet eine fast klare, schleimige, auf Wasserzusatz filtrirbare Lösung. SCHWEIZER. Vor dem Auflösen in Kupferoxydammoniaklösung ist die Baumwollenfaser dunkler als jene gefärbt. Der Grad ihres Aufquellens wird durch Concentration und Masse der einwirkenden Lösung bedingt, wesshalb sie sich in concentrirter überschüssiger Kupferlösung augenblicklich ohne aufzuquellen löst. CRAMER. Die Lösung erfolgt ohne Wärmeentwicklung. SCHWEIZER. — Wie Baumwolle verhalten sich Papier, SCHWEIZER, Hanf und Leinfaser zur Kupferoxydammoniaklösung, nur wird Leinfaser durch letztere ungleichmässig angegriffen, so dass sie vor dem Lösen stellenweis knotig anschwillt und sich dabei verkürzt. Manche einzellige Algen, viele Pilze, einzelne Flechten, Bastfasern von *China rubra*, Markzellen von *Hoya carnosa*, Pappushaare, Zellstoffkeulen der Epidermiszellen von *Ficus elastica*, Kork — (auch das schwammige Zellgewebe der Champignons, FRÉMY) — werden durch Kupferoxydammoniaklösung gar nicht verändert; es färben sich damit nur schwach die Holzzellen von *Taxus baccata*, *Quercus*, deutlicher die von *Pinus*, die Zellen von *Fucus vesiculosus*, *Caulerpa prolifera* u. a., meistens quellen aber die Holzzellen anfangs in der Lösung auf und lösen sich dann mehr oder weniger rasch. CRAMER. — Vielen Pflanzenzellen entzieht wässriges Kupferoxydammoniak reine Holzfaser in Gestalt ihrer äussern Membran und lässt eine innere, sich grün färbende, durch Behandeln mit Säuren Pektinsäure liefernde Membran zurück, andere Zellen werden von der Lösung gar nicht verändert. So lösen sich die Bastfasern aller Pflanzen und das Utriculargewebe der Früchte sofort, während das Mark der Bäume sowie das Fasergewebe des Holzes nicht gelöst werden. FRÉMY (*Compt. rend.* 48, 202 u. 275). — In Fällen, wo die Einwirkung des wässrigen Kupferoxydammoniaks auf Holzfaser gar nicht oder schwach erfolgt, sind es meistens fremde Stoffe der Holzzellen, welche die Berührung der Lösung mit der Holzfaser verhindern, daher zuweilen schon durch feinere Zertheilung der Holzfaser oder durch Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali die Einwirkung der Kupferlösung hervorgerufen werden kann. CRAMER. Die Unlöslichkeit der Holzfaser in wässrigem Kupferoxydammoniak kann ausser durch Beimengungen oder Verbindungen fremder Stoffe auch durch ihren Aggregatzustand bedingt sein, oder dadurch, dass zwischen den Fasern befindliche Luft die Berührung der Flüssigkeit mit dem Zellgewebe hindert. In wässrigem Kupferoxydammoniak unlösliches Pflanzenmark löst sich nach dem Zerschneiden. Durch Zerreiben in kaltem Wasser werden 45 Proc. löslich, 75 Proc., wenn das unlösliche Pflanzenmark von dem Reiben im Vacuum bei 110° getrocknet wurde. Gehechelter, selbst in lauem Wasser gerösteter Flachs widersteht der Kupferlösung länger als 6 Stunden, während sich die Faser des schwedischen Papiers sogleich löst, daher man aus der leichteren oder schwereren Löslichkeit der Holzfaser im wässrigem Kupferoxydammoniak nicht auf isomere Modificationen schliessen darf. PAYEN (*Compt. rend.* 48, 772). Die in wässrigem Kupferoxydammoniak unlösliche Holzfaser wird durch Kochen mit schwachen Säuren (mit Ausnahme des schwammigen Champignongewebes) oder mit wässrigen Alkalien löslich. FRÉMY (*Compt. rend.* 48, 275). — Durch Farbe oder Beize wird die Löslichkeit der Baumwolle in wässrigem Kupferoxydammoniak nicht beeinträchtigt, sie löst sich, Farbstoff und Beize zurücklassend. BOLLEY (*J. pr. Chem.* 74, 381; *Ann. Pharm.* 106, 235).

Kupferoxydammoniaklösung löst eine ihrem Kupfergehalt gleiche Menge Holzfaser auf. PELIGOT. Ihr Lösungsvermögen ist begrenzt, denn auf über-

schüssige Baumwolle gegossen hat sie schon nach einigen Minuten ihre Lösungsfähigkeit für neue Mengen Baumwolle verloren und macht diese nicht einmal aufquellen. CRAMER.

Die Auflösung der Holzfaser in wässrigem Kupferoxydammoniak wird gefällt: durch viel Wasser, auch ohne Ammoniakverdunstung und um so reichlicher, je länger sie steht, CRAMER, SCHLOSSBERGER, PAYEN, ERDMANN, durch überschüssige Säuren, SCHWEIZER, CRAMER, PAYEN, auch durch nicht zur Sättigung des Ammoniaks genügende Mengen Säure, PAYEN, durch Salze, selbst Kupfervitriol, Zucker, Honig, dicke Dextrin- und Gummilösung, Weingeist, nicht durch concentrirten wässrigen Harnstoff, Chloroform und Aether. Die Lösung wird beim Kochen allmählich hellblau getrübt und scheidet auf Zusatz von Kali schwarzes Kupferoxyd ab. SCHLOSSBERGER.

Der mit Wasser, Säuren, Salzen, Zucker u. s. w. erhaltene flockige Niederschlag ist amorphe Holzfaser, besitzt bis auf die Structur alle Eigenschaften derselben (auch das Färbungsvermögen, BOLLEY), erscheint eingetrocknet mehr oder weniger grau, hornartig, durchscheinend, spröde, geschmacklos, nicht klebend, eingetrocknetem Kleister ähnlich, SCHWEIZER; ist mit Weingeist abgeschieden nach sorgfältigem Waschen und Trocknen weiss. ERDMANN.

Mit *Bleiessig* in Berührung schwillt Holzfaser (Filtrirpapier) bedeutend auf, so dass das Filtriren unmöglich wird und verwandelt sich nach 48 Stunden in ein loses fadiges Gewebe. Die nach hinlänglicher Berührung gebildete und mit heissem Wasser ausgewaschene Verbindung hält 33,1 Proc. Bleioxyd (2 [$C^{24}H^{20}O^{20}$], 3PbO = 34,1 Proc.). VOGEL (*N. Repert.* 6, 293).

Baumwolle nimmt aus wässrigem *Bleioxydkalk* (durch Vermischen von wässrigem Bleizucker mit Kalk, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist) Blei auf. WALTER CRUM (*Ann. Pharm.* 55, 227).

Holzfaser quillt in wässrigem *Nickeloxydulammoniak* nicht auf, sondern bleibt farblos und ungelöst. SCHLOSSBERGER (*J. pr. Chem.* 73, 369).

Holzfaser färbt sich in der *Indigküpe* gelb, an der Luft blau, ohne dass eine chemische Verbindung des Indigos mit Holzfaser entsteht, WALTER CRUM, sie färbt sich mit Indigolösung, ebenso mit Carminlösung nicht und besitzt für diese Farbstoffe kein Anziehungsvermögen. MASCHKE (*J. pr. Chem.* 76, 47).

Holzfaser ist unlöslich in *Weingeist*, *Aether*, *fetten* und *flüchtigen Oelen*.

Erster Anhang zu Holzfaser.

1. *Para-Cellulose.* — Das markstrahlenbildende Utriculargewebe des Holzes, daher im Mark der Bäume. — Löslich in *Vitriolöl*, in concentrirter *Salzsäure*, in siedender concentrirter *Kalilauge*. Unlöslich in wässrigem *Kupferoxydammoniak*, wird aber durch 24stündiges Kochen mit Wasser, oder durch Behandeln mit Säuren, oder wässrigen Alkalien löslich. FREMY (*Compt. rend.* 48, 667 u. 862; *N. J. Pharm.* 35, 321 u. 401; Ausz. *Inst.* 1859, 121 u. 151).

---

2. *Vasculose.* — Der die Gefässe bildende Bestandtheil des Holzes. — Man behandelt natürlich vorkommende Holzgefässe zuerst zur Entziehung von Eiweiss-, Pektinstoffen und Gerbstoff mit Kalilauge, darauf zur Lösung von Utricular- und Fasergeweben wiederholt mit immer concentrirterer Salzsäure und kaltem Vitriolöl und wäscht das Rückständige mit Wasser, Weingeist und Aether. — Unlöslich in concentrirten *Säuren*, löslich in kochender concentrirter *Kalilauge*; unlöslich in wässrigem *Kupferoxydammoniak*. FREMY (*Compt. rend.* 48, 862; *N. J. Pharm.* 35, 401; Ausz. *Inst.* 1859, 151; *Chim. pure* 1, 433).

---

3. *Fibrose.* — Der die Fasern bildende Bestandtheil des Holzes. — Man kocht Holzspäne mit concentrirter Kalilauge und wäscht mit Wasser, Weingeist und Aether. — Weiss, leicht verfilzbar; zeigt nach DECAISNE unter dem Mikroskop die Structur der Holzfaser, nur bei langem Einwirken des Alkali's etwas erweitert. — Löslich in *Vitriolöl*, ohne in Dextrin überzugehen,

wird durch Wasser aus der Lösung als durchscheinende dicke Gallerte ausgeschieden. Unlöslich in *Kalilauge* und wässrigem *Kupferoxydammoniak*. FREMY (*Compt. rend.* 48, 862; *N. J. Pharm.* 35, 401; Ausz. *Inst.* 1859, 151; *Chim. pure* 1, 433).

---

4. *Cutin.* — In der Oberhaut (*Cuticula*) der Blätter, Blumenblätter und Früchte, neben Holzfaser, Eiweiss, Pektinstoffen und Fett. FREMY. — Nach PAYEN (*Compt. rend.* 48, 775) bestehen alle peripherischen Theile der Pflanzen, Epidermis und Cuticula, aus mit Fetten, mit stickstoffhaltigen und mit unorganischen Substanzen durchdrungener Holzfaser, er bestreitet (*Compt. rend.* 48, 893) darin die Anwesenheit einer eigenthümlichen, stickstoff- und holzfaserfreien Substanz.

Man kocht die Oberhaut der Blätter, oder auch die Blätter selbst $1/2$ Stunde lang mit schwacher Salzsäure, wäscht mit Wasser, entfernt aus dem Rückstand die Holzfaser durch Ausziehen mit wässrigem Kupferoxydammoniak und behandelt das Ungelöste nach einander mit Wasser, Salzsäure, schwachem wässrigen Kali, Weingeist und Aether. FREMY.

Erscheint unter dem Mikroskop als structurlose, durchlöcherte Haut. Ist sehr dehnbar. Hält 73,66 Proc. C, 11,37 H und 14,97 O. Nähert sich in der Zusammensetzung den Fetten. FREMY. — Ist nach PAYEN (*Compt. rend.* 48, 893) ein durch die einwirkenden Agentien gebildetes Umwandlungsproduct der Cuticula und kein in derselben enthaltener näherer Bestandtheil.

Zersetzt sich beim *Erhitzen*, unter Auftreten von Fettsäuren. Wird durch kalte *Salpetersäure* nicht zersetzt, liefert aber mit Salpetersäure gekocht, alle unter gleichen Umständen aus Fetten entstehenden Substanzen, namentlich Korksäure. Verändert sich mit kaltem *Vitriolöl* oder siedender *Salzsäure* in Berührung nicht. Wird durch kochendes concentrirtes *wässriges Kali* verseift, aus der gebildeten Seife lässt sich eine in Weingeist und Aether lösliche, von der Oelsäure jedoch anscheinend verschiedene, flüssige Fettsäure abscheiden. Wird durch schwache wässrige *Alkalien*, durch *Ammoniak*, ebenso durch alle neutralen Lösungsmittel nicht verändert.

Cutin ist unlöslich in wässrigem *Kupferoxydammoniak*. Unlöslich in *Aether*. FREMY (*Compt. rend.* 48, 669; *N. J. Pharm.* 35, 321; Ausz. *Inst.* 1859, 121; *Chim. pure* 1, 357).

---

5. *Korkstoff.*

FOURCROY. Dessen *System* 8, 98; *Scher. J.* 8, 288.
CHEVREUL. *Ann. Chim.* 62, 323; *N. Gehl.* 5, 379. — *Ann. Chim.* 96, 155; *Schw.* 16, 327.
DÖPPING. *Ann. Pharm.* 45, 290.
MITSCHERLICH. *Ann. Pharm.* 75, 310; *J. pr. Chem.* 50, 148.

Suberin. — Zuerst von BRUGNATELLI, dann von BOUILLON LAGRANGE, FOURCROY, LINK u. A. untersucht. — Hauptbestandtheil der äussern Rinde von *Quercus suber*, bildet die Oberhaut auch der übrigen Pflanzen, FOURCROY, zuweilen den formlosen, zusammenhängenden Ueberzug ganzer Pflanzen, zuweilen nur die äusserste Zellschicht des Stammes, sehr oft mehrere Schichten, wie bei der Kartoffel; einen Ueberzug über die zartesten Pflanzenhaare, welche wie die Baumwolle sich nur schwer mit Wasser benetzen, wenn der Kork vorher nicht durch oxydirende Substanzen entfernt war. MITSCHERLICH. — Zeigt Aehnlichkeit mit FREMY's Cutin. — Ist modificirte Holzfaser. GERHARDT (*Traité* 2, 485).

Man erschöpft geraspelten Kork nach einander mit Wasser und Weingeist, CHEVREUL, mit Aether, Weingeist und Wasser, MULDER (*J. pr. Chem.* 39, 155) und hinterher mit verdünnter Salzsäure; wobei jedoch Korkharz (VI, 562), eine stickstoffhaltige Substanz und Holzfaser nicht ausgezogen werden. DÖPPING.

Sehr leicht, weich und elastisch, von zelliger Structur. Röthlichgrau. DÖPPING. Schwer benetzbar für Wasser.

	MULDER. Bei 130°.	DÖPPING.	MITSCHERLICH.	
	a.	b.	c.	d.
C	65,52	67,30	62,30	65,73
H	7,97	8,70	7,15	8,33
N	—	2,30	3,03	1,50
O	—	21,20	27,57	29,54
	—	100,00	100,00	100,00

a und b aus Kork, c aus Kartoffeln gewonnen, d Kork, sorgfältig von ihn durchziehenden braunen Stoffen gereinigt. — Es bleibt unentschieden, ob der Stickstoff wesentlicher oder Bestandtheil von Beimengungen ist.

Korkstoff liefert bei der *trocknen Destillation* Gase, wenig saures Wasser, farbloses bis braunes Oel, wenig Ammoniak, ein krystallisches, beim Erhitzen schmelzendes und sich mit Fettgeruch verflüchtigendes Sublimat, und lässt stellenweis zusammengeklebte, leicht verbrennliche Kohle. CHEVREUL. — *Verbrennt* leicht in offenem Feuer unter Aufschwellen mit glänzend weisser Flamme, CHEVREUL, riecht dabei eigenthümlich wie roher Kork, DÖPPING, und lässt zarte, aufgequollene, lockere Kohle. CHEVREUL. — Wird durch *Chlorjod* unter Salzsäureentwicklung in eine Chlor und Iod enthaltende Masse verwandelt, die mit Wasser ausgekocht an dieses Chlor und Iod abgibt, braunschwarz, zähe, klebend zurückbleibt, unlöslich in Wasser, löslich in wässrigem Alkali, Weingeist und Aether ist und beim Destilliren Iod, Salzsäuregas, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas unter Hinterlassung von Kohle liefert. CASASECA (*J. Pharm.* 12, 620; *J. pr. Chem.* 17, 151). — Wird durch *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. schon unter 100° oxydirt, wobei seine Zellen aufschwellend in wässrigem Kali löslich werden, sich von einander trennen und wobei röthliche, in kochender Säure schmelzende, in Weingeist lösliche Producte, zuletzt Kork- und Bernsteinsäure auftreten. — Kork, Korkstoff der Kartoffeln, die Cuticula der *Aloe lingua* geben gleiche Producte in wechselnden Mengen und etwa beigemengt gewesene Holzfaser bleibt unlöslich in der Säure zurück, wenn man im Wasserbade nur so lange erwärmt, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln. Korkstoff der Kartoffeln gibt mit Salpetersäure behandelt 6 Proc. einer in Weingeist löslichen fetten Säure; gemeiner Kork 39,67 Proc. fettige Säure unter Hinterlassung von 2,55 Proc. Holzfaser. MITSCHERLICH. — Bei der Behandlung mit Salpetersäure bildet Korkstoff Kleesäure, CHEVREUL, DÖPPING; mit 6 Th. Salpetersäure von 1,28 spec. Gew. erst macerirt, dann destillirt salpetersaures Harz, Korksäure, Kleesäure, Ammoniak, künstliches Bitter, Holzfaser lassend. Gemeiner Kork liefert mit Salpetersäure dieselben Producte, nebst Spuren von Benzoesäure, und entwickelt Salpetergas, Kohlensäure, Blausäure und Essigsäure. CHEVREUL. — *Vitriolöl* schwärzt den Kork, bildet daraus kein Gummi, VOGEL, aber beim Erwärmen langsam braune Producte. MITSCHERLICH.

6. Holz.

FOURCROY. *Sys. des connaiss. chim.* 8, 87.
PROUST. *J. Phys.* 48, 469; *Scher. J.* 7, 707.
SAUSSURE. *A. Gehl.* 4, 681.
RUMFORD. *Schw.* 8, 160.
BRACONNOT. *Ann. Chim. Phys.* 12, 172; *Schw.* 27, 328; *Gilb.* 63, 347.
PAYEN. *N. Ann. Sc. nat. Bot.* 11, 27; Ausz. *Compt. rend.* 8, 51; *J. pr. Chem.* 16, 436.

v. Baumhauer. *Scheik. Onderzoek.* 2, 62; *J. pr. Chem.* 32, 204. — *Repert.* 95, 220.
Baer. *N. Br. Arch.* 56, 159.
Chevandier. *Arch. phys. nat.* 8, 5; *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 136. — Bericht *Compt. rend.* 24, 269.
Violette. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 475; Ausz. *Compt. rend.* 26; *Dingl. pol. J.* 109, 137.
F. Schulze. *Beitrag z. Kenntniss d. Lignins*, Rostock, 1856; Ausz. *Chem. Centr.* 1857, 321.
Fremy. *Compt. rend.* 48, 862; 275; *Pharm. Vierteljahrschr.* 9, 221.

Für Zersetzungen des Holzes:

Reichenbach. *Schw.* 59, 436. — 61, 175, 273, 464; — 62, 46, 129, 273. — 65, 295, 461. — 66, 301. — 67, 1, 57, 274. — 68, 1, 57, 223, 239, 295, 351, 399. — 69, 19, 175, 241. — *Ann. Pharm.* 2, 253 u. 259. — 8, 216. — 24, 238.
Gregory. *Ann. Pharm.* 21, 143.
Liebig. *Ann. Pharm.* 30, 264.
Hermann. *J. pr. Chem.* 27, 165.
Mulder. *Scheik. Onderzoek.* 2, 76; *J. pr. Chem.* 32, 321.
Violette. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 475; Ausz. *Compt. rend.* 26; *Dingl. polyt. J.* 109, 137. — *N. Ann. Chim. Phys.* 32, 304; *J. pr. Chem.* 54, 313; Ausz. *Pharm. Centr.* 1851, 530. — *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 850; Ausz. *Pharm. Centr.* 1853, 376; *J. pr. Chem.* 59, 332.
Cagniard Latour. *Inst.* 1850, 214; 253.
Göppert. *Pogg.* 72, 174; *J. pr. Chem.* 42, 56.
Pettenkofer. *N. Repert.* 3, 74; *N. Jahrb. Pharm.* 1, 360; *J. pr. Chem.* 62, 508; *Pharm. Centr.* 1854, 601.
Völckel. *Pogg.* 82, 496; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 306; *Pharm. Centr.* 1851, 470. — *Pogg.* 83, 272 u. 557; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 309; *Pharm. Centr.* 1851, 870; *J. pr. Chem.* 54, 181. — *Ann. Pharm.* 86, 66; Ausz. *J. pr. Chem.* 60, 18.
Cahours. *Compt. rend.* 30, 319; *Pharm. Centr.* 1850, 344.
Fehling. *Ann. Pharm.* 106, 388.
Fritzsche. *J. pr. Chem.* 82, 321.

Für Destillationsproducte des Torfs, der Braunkohlen und der Steinkohlen:

Runge. *Pogg.* 31, 65 u. 512. — 32, 308, 323.
Hofmann. *Ann. Pharm.* 48, 1.
Laurent. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 195.
Mansfield. *Chem. Soc. Qu. J.* 1, 244; *Ann. Pharm.* 69, 168; *Pharm. Centr.* 1849, 376.
Ritthausen. *J. pr. Chem.* 61, 74.
Williams. *Ed. N. Phil. J. N. Ser.* 2, 324; *Pharm. Centr.* 1855, 856; *J. pr. Chem.* 67, 247. — *Phil. Mag.* (4) 13, 134; 14, 223; *Ann. Pharm.* 102, 126; *J. pr. Chem.* 72, 176; *Pharm. Centr.* 1857, 254. — *Phil. Trans.* 1857, 447. — *Phil. Trans.* 1857, 3, 737; *Ann. Pharm.* 108, 384; *J. pr. Chem.* 74, 253; 76, 340.
Church. *Phil. Mag.* (4) 13, 415; *Ann. Pharm.* 104, 111; *J. pr. Chem.* 72, 124; *Chem. Centr.* 1857, 927.
Vohl. *Ann. Pharm.* 98, 181. — 103, 283. — *Dingl. polyt. J.* 143, 363. — *Ann. Pharm.* 107, 45. — 109, 192. — *Dingl. polyt. J.* 152, 306 und 390; Ausz. *Chem. Centr.* 1859, 490 und 517.
Fresenius. *Nassauische Gew. Ver. Mitth.* 1855, 13 u. 14; *Dingl. polyt. J.* 138, 129; Ausz. *Chem. Centr.* 1856, 242.
Wagenmann. *Dingl. polyt. J.* 145, 309; Ausz. *Chem. Centr.* 1857, 691.
Müller. *Dingl. polyt. J.* 146, 210; Ausz. *Chem. Centr.* 1858, 47.
Sullivan. *Atlantis* 1, 185; *Lieb. u. Kopp Jahresb.* 1858, 280.
Crace Calvert. *Compt. rend.* 49, 262; *Lieb. u. Kopp Jahresb.* 1859, 742.

Hess. *Dingl. polyt. J.* 153, 380; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 164.
Thenius. *Ueber einige neue organ. Basen d. Steinkohlentheers.* Göttingen, 1861.

Die Holzsubstanz besteht nach Payen, v. Baumhauer und Schulze aus Holzfaser, welche die Zellwände bildet, und an dieselben angelagerter inkrustirender Substanz (*Sclerogene*, *Lignin* = Zersetzungsproducten der absterbenden Zelle, Schleiden, *Grundz. d. wiss. Botanik*, Leipzig, 1849, 1, 173). Fremy leugnet die Existenz inkrustirender Substanzen, er nimmt an, dass das eigentliche Holzgewebe besteht aus *Vasculose*, welche unlöslich ist in Vitriolöl, löslich in siedender concentrirter Aetzkalilauge, *Paracellulose*, löslich in Vitriolöl und in siedender Aetzkalilauge, und *Fibrose*, löslich in Vitriolöl, unlöslich in concentrirter, siedender Aetzkalilauge. Vergl. VII, 592. Ausserdem enthält das Holz in je nach Jahreszeit, Standort, Art und Alter der Pflanzen wechselnder Menge: die Bestandtheile des Saftes, wie eiweissartige Stoffe (0,81 bis 1,12 Proc. Stickstoff, Chevandier), Zucker, Gummi, Gerbsäure u. s. w., Farbstoffe, Stärkmehl (nur im Herbst und Winter), Pectose, Fremy, (Payen fand keine Pectose), Harze und flüchtige Oele und die gewöhnlichen Mineralbestandtheile der Pflanzen.

Die äusseren Eigenschaften des Holzes hängen zum Theil von der Art der Vereinigung der Fasern (elfenbeinartige oder faserige Textur), zum Theil von dem Verhältniss der wesentlichen oder zufälligen näheren Bestandtheile ab. Die verschiedenen Holzarten sind daher nach Härte, Farbe und scheinbarem spec. Gew. sehr verschieden. Letzteres, d. h. das spec. Gew. des *lufthaltigen* lufttrocknen Holzes, wechselt nach Karmarsch (*Grundr. d. mech. Technologie*, 635), von 0,383 (Pappelholz) bis 1,342 (Pockholz). Das wirkliche spec. Gewicht der verschiedenen Holzarten ist ziemlich gleichförmig 1,5, Violette, 1,46 (Ahorn) bis 1,53 (Eiche). Rumford. Holz enthält stets mehr Kohlenstoff als Holzfaser; die Zusammensetzung schwankt aber zwischen sehr weiten Grenzen (je nach der Menge der inkrustirenden Substanz, Payen), bei derselben Holzart, wie es scheint, eben so sehr, wie bei verschiedenen Arten. Die geringsten und höchsten gefundenen Mengen sind: 46,10 Proc. C (Buchenholz), Baer, und 54,44 Proc. C (Eichenholz), Payen, (Buchenholz = 54,35); — 5,55 Proc. H (Buxbaumholz), Prout, und 6,40 Proc. H (Espenholz), Payen; — 39,32 Proc. O (Eichenholz), Payen und 46,87 (Buchenholz). Baer.

Zersetzungen. 1. Holz kann ohne merkliche Veränderung bis zu 150° *erhitzt* werden. Bei höherer Temperatur beginnt Zersetzung, deren Gang verschieden ist, je nachdem die Zersetungsproducte frei entweichen können oder unter erhöhtem Druck mit dem Holze in Berührung bleiben.

A. In comprimirtem Zustande einer höhern Temperatur ausgesetzt, verwandelt sich Holz in eine mit Flamme brennende, der Steinkohle ähnliche Kohle. Hall (*N. Gehl.* 1, 612). Wird völlig trocknes Holz von Sycomore, Eiche, Birke, Buchsbaum oder Pappel im zugeschmolzenen Glasrohr auf 360° erhitzt, so schmilzt es zur schwarzen Flüssigkeit, die unter Aufwallen fest wird; trocknes Pockholz zu einer rothen Flüssigkeit, die dann zur kastanienbraunen Masse erstarrt. In derselben Weise mit der Hälfte seines Gewichts Wasser erhitztes Holz (auch Pockholz) verwandelt sich in eine mit russender Flamme brennende, fetter Steinkohle ähnliche Substanz. Cagniard Latour. Bei 150° getrocknetes Faulbaumholz 47,51 Proc. C, 6,12 H, 46,29 O und 0,08 (?) Asche enthaltend, liefert im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, beim Oeffnen mit heftigem Druck ausströmende Gase, sehr schwach gefärbte, klare oder milchige Flüs-

sigkeit und festen Rückstand, der bei Verkohlungstemperaturen von 160° bis 200° den Rothkohlen, bei 220° bis 280° der Schwarzkohle, bei noch höherer Temperatur backender Steinkohle ähnlich ist. Bis 280° behält er die Holzstructur; bei 300° bis 320° ist er blasig, bei 340° dicht geschmolzen, beträgt dann 79,1 Proc. des angewandten Holzes und besteht aus 77,07 Proc. C, 4,70 H, 14,04 O, 3,84 Asche. VIOLETTE. VIOLETTE's Angaben über Zusammensetzung des Holzes und des Rückstandes bei verschiedenen Temperaturen stehen im Widerspruch mit denen über die Menge des Rückstandes. RITTER. Vegetabilische Substanzen zwischen feuchtem Thon stark zusammengepresst, so dass die Dämpfe nur langsam entweichen können, und auf 200—300° erhitzt, geben steinkohlenähnlichen Rückstand. BAROULIER (*Compt. rend.* 46, 376; *Chem. Centr.* 1858, 368). Tannenholz mit Wasser im verschlossenen Gefäss auf 400° erhitzt, gab steinkohlenartigen Rückstand, schwarz, hart, dicht, glänzend, schwer verbrennlich, beim Erhitzen kaum Spuren flüchtiger Substanz gebend. DAUBRÉE (*Ann. min.* (15) 12, 305).

B. Erhitzt man Holz, zuvor völlig getrocknet, in Gefässen, welche den flüchtigen Zersetzungsproducten freien Abzug gestatten, so wird zuerst Wasser ausgetrieben, dann geht in die Vorlage eine anfangs farblose, dann gelbliche Flüssigkeit über. Bei steigender Temperatur werden die Dämpfe rauchig, das Destillat immer mehr gefärbt und es entweichen rauchige *Gase*. Zu der Flüssigkeit mischen sich Oeltropfen, anfangs dünnflüssig und wenig gefärbt, dann immer dickflüssiger und dunkler, so dass sich die Abzugskanäle mit schwarzem Pech erfüllen, das in der Hitze flüssig wird. In der Retorte bleibt *Holzkohle* zurück. Indem sich die in der Vorlage übergegangenen Flüssigkeiten vermischen und sich darauf in der Ruhe in zwei Schichten trennen, wird eine obere wässrige Schicht, der *rohe Holzessig*, und eine untere, der *Holztheer*, erhalten.

Bei der trocknen Destillation von Hainbuchenholz (*Carpinus Betulus*) wird WÖLLNER's Brandfett in den äussersten Vorlagen erhalten, als Decke auf dem brenzlichen Oel schwimmend, dem Hammelfett ähnlich, von 0,979 spec. Gew., 94° Schmelzpunct, verseifbar durch Alkalien und dabei Glycerin liefernd. WÖLLNER (*Schw.* 59, 454; *Kastn. Arch.* 1829, 363; *Berzel. Jahresber.* 10, 228).

Die Zusammensetzung der gasförmigen, flüssigen und festen Producte der trocknen Destillation hängt zum Theil von der Beschaffenheit des angewandten Holzes, noch weit mehr aber von dem Grade und der Art des Erhitzens ab, so dass die Mengenverhältnisse der verschiedenen Verbindungen sehr wechseln und manche unter Umständen ganz fehlen können. Bei niederen Hitzgraden wird eine verhältnissmässig grössere Menge Sauerstoff und Wasserstoff zur Wasserbildung verwandt; erst in höherer Temperatur (über 300°) beginnt eine reichlichere Bildung von Essigsäure und anderen Sauerstoffverbindungen und Kohlenwasserstoffen; je rascher man also erhitzt, desto mehr Holzessig und Theer, desto weniger rückständige Kohle wird erzeugt. STOLZE, WINKLER, KARSTEN.

a. *Gase.* Die bei der gewöhnlichen Destillation sich entwickelnden Gase bestehen aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und Wasserstoffgas und enthalten kaum Spuren anderer Kohlenwasserstoffe; wird aber Holz, wie es zum Zwecke der Gasbeleuchtung ge-

schieht, bei einer die Zersetzungstemperatur der flüssigen Destillationsproducte beträchtlich übersteigenden Hitze zersetzt, so bilden sich auch Vinegas und andere Kohlenwasserstoffe von höherem Atomgewicht auf Kosten der Theererzeugung. PETTENKOFER.

Je nach Art der Behandlung, welcher man den rohen Holzessig und den Holztheer unterwirft, werden dieselben in verschiedene, aber ebenfalls noch gemengte Substanzen zerlegt.

a. Indem man von dem rohen Holzessig 10 bis 15 Proc. abdestillirt, erhält man den *rohen Holzgeist*, worin sich vorzugsweise die flüchtigeren Stoffe, wie Essigsäure, essigsaures Ammoniak, Holzgeist, Essigformester, Lignin, Aceton, Aldehyd, Mesit, Brenzkatechin und Pyroxanthogen befinden. Derselbe hält ausserdem (wohl je nach der Menge des Products, welches man aus dem rohen Holzessig abdestillirte) grössere oder geringere Mengen flüchtiger Oele, eine an der Luft sich bräunende Substanz und von denjenigen Körpern, deren grössere Menge im Rückstande des rohen Holzessigs und im Holztheer zurückbleibt.

Vergl. für Holzgeist IV, 218; Essigsäure IV, 620; Aldehyd IV, 611 (SCANLAN's Flüssigkeit IV, 818); Essigformester IV, 772; [Aceton IV, 782]; Lignon IV, 808; Mesit IV, 816 und 817; Pyroxanthin VII, 156; Pyroxanthogen VII, 158. — Bei den nicht [eingeklammerten] Körpern ist am ang. Orte auf ihr Vorkommen oder ihre Abscheidung aus rohem Holzgeist Rücksicht genommen. Ueber SCHWEIZER u. WEIDMANN's Mesit und Xylit (IV, 808) vergl. ferner VÖLCKEL (*Pogg.* 83, 272 und 557), über Kreosot und die flüchtigen Oele des Holzgeists vergl. unten.

Französischer roher Holzgeist scheidet beim Vermischen mit Wasser blassgelbe Oelschicht ab, beim Destilliren zwischen 90 und 200° übergehend, die erst nach dem Behandeln mit Vitriolöl durch gebrochene Destillation zerlegt werden kann. Dabei werden nach einander Toluol, Xylol und Cumol erhalten, zwischen 164 und 168° ein besonderer Kohlenwasserstoff, der mit Cumol und Mesitylen isomer, aber von beiden verschieden ist. Vergl. VI, 693. CAHOURS (*Compt. rend.* 30, 319).

Brenzkatechin (V, 785) findet sich im rohen Holzessig zu $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ Proc., so wie in allen Producten der trocknen Destillation des Holzes. PETTENKOFER (*Ann. Pharm.* 87, 256). M. BUCHNER (*Ann. Pharm.* 96, 186).

b. Der *rückbleibende Theil des rohen Holzessigs* ist eine wässrige Lösung von wechselnden Mengen Essigsäure, Brandöl, Brandharz und einem eigenthümlichen Extractivstoff, dem Brandextract. BERZELIUS. Er hält auch Kreosot, wenig Eupion und andere flüchtige Oele. REICHENBACH. Vergl. V, 626.

Durch Kochen mit überschüssigem Kalkhydrat werden Brandöl und Brandharz grösstentheils entfernt, während das Extract gelöst bleibt. Neutralisirt man den Holzessig mit Bleioxyd oder Ammoniak, so fällt Bleizucker Brandharz, und das durch Hydrothion vom Blei befreite Filtrat lässt beim Verdunsten den Pflanzenextracten ähnliche stickstoffhaltige Masse, durch Weingeist in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil zerlegbar. Das Brandharz hält noch Essigsäure, es ist durch Behandeln mit Weingeist, dann durch weiteres Behandeln des gelösten Theils mit Aether oder Natronlauge ebenfalls weiter zerlegbar und geht bei längerem Kochen mit Wasser zum Theil in moderartige Substanzen über. BERZELIUS. Vergl. das Nähere in *Berzelius' Lehrb.* 3. Aufl. 8, 499.

Wird die Destillation des rohen Holzessigs nach dem Uebergehen des rohen Holzgeistes weiter fortgesetzt, so wird der *destillirte Holzessig* erhalten, während ein rothbrauner Syrup, der *Holzessigtheer* zurückbleibt. Ersterer wird auch bei wiederholtem Rectificiren wegen Gehalt an Furfurol und Kreosot nicht ungefärbt erhalten und lässt dabei jedesmal noch etwas Holzessigtheer zurück. Völckel.

Dem destillirten Holzessig kann durch Schütteln mit Aether schweres flüchtiges Oel, Kreosot und Pyroxanthogen entzogen werden, welches erstere sich auch beim Neutralisiren mit Kalilauge abscheidet. Kocht man die mit Kalilauge fast ganz neutralisirte Flüssigkeit, so entweichen die flüchtigen Oele, übersättigt man jetzt den Rückstand unter fortwährendem Kochen mit mehr Kalilauge, so färbt er sich tief braun und scheidet mit Salzsäure braune Flocken aus, wohl durch Zersetzung von Furfurol entstanden. Uebersättigt man destillirten Holzessig mit Kalkhydrat, so trübt sich die sogleich filtrirte Lösung beim Stehen oder Erwärmen durch Einwirkung des Kalks auf flüchtige Oele. Beim Verdunsten scheidet sich eine gelbbraune Substanz aus, während essigsaurer Kalk zum Theil für sich, zum Theil in Verbindung mit dem Assamar Völckel's krystallisirt.

Der Holzessigtheer scheidet beim Vermischen mit Wasser schwarzbraune dickflüssige Masse aus, während die überstehende Flüssigkeit stark gefärbt bleibt. Werden der dickflüssigen Masse durch öfteres Auskochen mit Wasser anhängende Essigsäure, Völckel's Assamar, Kreosot und flüchtige Oele entzogen, so wird der Rückstand spröde und zerreiblich und gibt an Aether ein rothbraunes Harz (in der Wärme erweichend und von Pechgeruch, den es nach längerem Erwärmen auf 100° unter Festwerden verliert, 70,36 Proc. C, 7,4 H und 22,24 O haltend), dann an Weingeist noch einen braunen Körper (63,9 Proc. C, 5,1 H und 31,0 O haltend) ab, während wenig ungelöst bleibt. Der in Weingeist lösliche Körper ist nach Völckel aus seinem Assamar durch Austritt von Wasser und Ameisensäure entstanden. Völckel.

c. Indem man den Holztheer aufs Neue der Destillation unterwirft, werden in der Vorlage 3 Schichten erhalten, eine obere, das *leichte Theeröl* (*Brandöl*, Berzelius), eine mittlere, Holzessig und Wasser und eine untere, das *schwere Theeröl* (*Brandharz* und *Brandöl*, Berzelius) darstellend. Wenn etwa die Hälfte des Theers abdestillirt ist, wird der Rückstand beim Erkalten fest und bildet das *schwarze Pech* des Handels. — Rectificirt man das ganze Destillat abermals, so hält es hauptsächlich Eupion, so lange es auf dem Wasser schwimmt, dann Kreosot, wenn es untersinkt, und endlich Paraffin, wenn grauer Dampf kommt. Reichenbach. Nach dem Paraffin gehen noch Chrysen und Pyren ($C^{30}H^{12}$) über. Laurent.

Ueberhaupt wurden im Holztheer folgende Stoffe gefunden, ausser geringeren Mengen derjenigen, deren grösserer Theil in den rohen Holzgeist und Holzessig übergeht: Mesit (IV, 816), Toluol (VI, 173), Xylol (VI, 481), Cumol (VI, 689), Methol (VI, 693) und ein eigenth., mit Cumol isomerer Kohlenwasserstoff (VI, 693); Eupion (vergl. unten); Kreosot (V, 625), Carbolsäure, Cresol, Kapnomor, Picamar, Pittakall, Cedriret; Paraffin, Naphtalin, Paranaphtalin, Chrysen und Pyren.

In dem schweren Theeröl, das bei Destillation von sehr harzreichen Hölzern erhalten wird, findet sich Retên, $C^{36}H^{18}$. Knauss u. Fehling. Fritzsche.

Das brenzliche Oel geht beim Destilliren von Holz anfangs farblos und dünnflüssig über, wird später gelb, endlich braun und schwarz und dabei

dickflüssiger. Wird es für sich rectificirt, so treten wiederum dieselben Erscheinungen ein, während jedesmal in der Retorte Kohle bleibt. Aber destillirt man das brenzliche Oel einige Male mit Wasser, so wird es farblos und dünnflüssig erhalten, während Pech bleibt. Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl. 8, 486). Der beim Destilliren des brenzlichen Oels mit Wasser bleibende Rückstand gibt an Wasser Essigsäure und Harz ab, während mit dem aus Glanzruss erhaltenen übereinkommendes Harz bleibt. Colin (*Ann. Chim. Phys.* 12, 209).

Die ersten 20 Liter des flüchtigsten Destillats aus 600 Kilogr. Buchenholztheer halten saures Wasser, Mesit, nebst etwas Kreosot, Eupion und Picamar. Zur Darstellung des Picamars dient der besonders aufgefangene Theil des Destillats, dessen spec. Gew. zwischen 0,9 und 1,15 liegt, zur Darstellung des Pittakalls und Kapnomors der bei vorgerückter Destillation übergehende Theil des Theers, der in Wasser untersinkt. Reichenbach. Vergl. unten das Nähere über diese Körper.

Leichtes Theeröl. — Geht selbst bei wiederholtem Destilliren durch Gehalt an Furfurol, Pyroxanthogen u. a. St. gelb gefärbt über. Der gebrochenen Destillation unterworfen lässt es zwischen 70 und 100 ° wenig übergehen, aus Essigformester, Aceton, Mesit, Xylit und Zersetzungsproducten der letzteren Körper bestehend, zwischen 100 und 200 ° folgt ein Gemenge von sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Producten. Der zwischen 100 und 150 ° übergehende Antheil, nach VI, 693 behandelt, liefert Toluol, Xylol, Mesityloxyd und wenig Methol, der zwischen 150 und 200 ° übergehende Theil ebenso behandelt Methol, Mesityloxyd und scheint wenig Kapnomor zu halten. Völckel (*Ann. Pharm.* 86, 331). Also scheint das leichte flüchtige Theeröl theilweis auch in den Holzgeist überzugehen, insofern Cahours dieselben Körper im franz. Holzgeist fand. VII, 598. Auch das von Kane (*Ann. Pharm.* 19, 168) untersuchte flüchtige Oel aus Holzgeist war ohne Zweifel ein Gemenge derselben Körper. Kr.

Reichenbach's *Eupion.* — Unter diesem Namen beschrieb Reichenbach verschiedene Körper wahrscheinlich gemengter Natur. Später bezeichnete man wiederholt als Eupion brenzliche Oele, die mit dem Reichenbach'schen Eupion Unveränderlichkeit gegen Vitriolöl und Kalilauge gemein haben. Vergl. VII, 302. Gregory (*J. pr. Chem.* 4, 5). R. Brandes (*N. Br. Arch.* 16, 122). — a. *Früher* erhielt Reichenbach (*Schw.* 61, 177 und 62, 129; *Berz. Jahresb.* 12, 309) aus Holztheer oder Theer von Thierstoffen Eupion, indem er aus dem leichten Theeröl durch Schütteln mit Vitriolöl, Destilliren mit Salpeter und Vitriolöl, Digeriren mit Kalilauge, Vitriolöl und heisser Kalilauge alles Veränderliche abschied, dann das aufschwimmende Eupion über Kalium rectificirte, als farblose, dünne, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von 0,74 spec. Gew., 169 ° Siedpunct, bei — 20 ° nicht erstarrend, schwer entzündlich, aber vom Docht aufgesogen mit nicht russender Flamme brennbar. Dieses Eupion hält Völckel (*Pogg.* 82, 496) für ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe aus leichtem Theeröl. — b. *Später* bereitet es Reichenbach (*J. pr. Chem.* 1, 377; *Berz. Jahresb.* 15, 400) aus den bei trockner Destillation von Rüböl sich bildenden Oelen wie früher aus Holztheer und erhält nunmehr ein farbloses, höchst leichtflüssiges und lichtzerstreuendes Eupion von 0,655 spec. Gew. bei 20 ° und 47 ° Siedpunct. — Von Reichenbach dargestelltes Eupion kochte noch nicht beim Einsetzen in 80 ° heisses Wasser und hielt 77,46 Proc. C, 14,31 H und 8,23 O. Hess (*Ann. Pharm.* 23, 253). — Aus Birkenholztheer erhielt Hess (*Pogg.* 36, 417) nach Reichenbach's Methode nur das schwere flüchtige Eupion von 100 bis 140 ° Siedpunct, gleiche Atome C und H haltend, aber aus Oeltheer eine sehr leicht flüchtige Flüssigkeit, bei 45 bis 75 ° übergehend und unveränderlich durch Vitriolöl. Letztere hielt noch Sauerstoff, nach Abzug desselben C und H im Atomverhältniss $C^{10}H^{12}$ und ist nach Frankland (*Ann. Pharm.* 74, 57) vielleicht theilweis oder ganz einerlei mit Amylwasserstoff, $C^{10}H^{12}$.

Aus dem *schweren Theeröl* kann durch wiederholte gebrochene Destillation noch zuerst übergehendes leichtes Oel und zuletzt übergehendes Paraffin geschieden werden. Der mittlere Theil bis zur Neutralisation der anhängenden Essigsäure mit kohlensaurem Kali versetzt, scheidet ein Oel ab, das durch Schütteln mit Kalilauge von 1,2 spec. Gew. in einen ungelösten Theil (der leichtes flüchtiges Oel hält) und in eine alkalische Lösung zerlegt werden kann, aus welcher letzteren Säuren Kreosot und Kapnomor scheiden. — Der zwischen 150 und 220° übergehende Antheil des Fichtenholztheers hält Carbolsäure und Kressylalkohol ($C^{14}H^{8}O^{2}$). Duclos. (*Ann. Pharm.* 109, 135). Im Buchenholztheer konnte Gorup-Besanez Carbolsäure nicht nachweisen (*Ann. Pharm.* 87, 258).

Das *schwarze Pech* löst sich fast vollständig in Weingeist und Kalilauge. Es lässt beim Kochen seiner alkalischen Lösung gefärbtes Oel übergehen von betäubendem Geruch und löslich in Säuren, beim Kochen seiner wieder angesäuerten Lösung flüchtige fette Säuren, während sich eine schwarze Masse abscheidet. Wird letztere mit Wasser gekocht, wobei Kreosot verdampft, dann wiederholt derselben Behandlung mit Kalilauge und Säuren unterworfen, so verwandelt sie sich in ein schwarzes Pulver, das nach längerem Kochen mit Salzsäure an Weingeist nur noch wenig Harz abgibt, während ein in Weingeist und auch in Kalilauge unlöslicher Körper bleibt, 65,04 Proc. C, 4,89 H und 30,07 O haltend. Völckel.

Der bei der trocknen Destillation vom Holz bleibende Rückstand, die *Holzkohle*, hat bei verringertem Umfang Structur und Form des Holzes behalten. Sie wird zwischen 280 und 340° als *Rothkohle*, bei höherer Temperatur als *Schwarzkohle* erhalten, um so ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff, je stärker man erhitzte, ist aber selbst beim Schmelzpunct des Platins erhalten, nicht frei davon. Specifisches Gewicht, Härte, Leitungsfähigkeit nehmen mit steigender Verkohlungstemperatur zu, Absorptionsfähigkeit für Wasser und Entzündlichkeit ab. Bei 290° erhaltene Kohle hat 1,406 spec. Gew., beim Schmelzpunct des Platins erhaltene 2,002; bei 260—280° erhaltene entzündet sich an der Luft bei 340—360°, beim Schmelzpunct des Platins erhaltene erst in Kupferschmelzhitze. Bei Anwendung überhitzten Wasserdampfs geschieht die Verkohlung gleichmässiger und bei niederer Temperatur, als ohne denselben. Kohle mit überhitztem Dampf noch unter dem Schmelzpunct des Antimons (432°) dargestellt, hat die Beschaffenheit der ohne Dampf bei 1200° bereiteten. Violette.

2. *Durch Einwirkung von Luft.* — A. Mit Luft eingeschlossenes trocknes oder feuchtes Holz bildet bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Monaten Kohlensäure. Karsten (*Berl. Acad. Ber.* 1860, *Jan.*; Ausz. *J. pr. Chem.* 79, 226).

B. Sägespäne von frisch gefälltem (Eichen- und Hagebuchen-) Holz, zusammengepackt an einem mässig warmen Orte aufbewahrt, gehen, da in ihrem Safte Zucker und eiweissartige Stoffe enthalten sind, nach einiger Zeit in weinige Gährung über und liefern weingeistiges Destillat. Chevandier.

C. An feuchter Luft verwest oder vermodert das Holz, wobei Trockenfäule und nasse Fäulniss unterschieden werden. Bei der

ersteren, die bei mässiger Feuchtigkeit und fast abgehaltener Luft auftritt, behält das Holz seine helle Farbe und wird oft noch heller; die Elemente treten nahe in demselben Verhältniss aus, in dem sie in dem Holze enthalten sind. Mitunter findet dabei Lichtentwicklung statt. (I, 178). Da bei der Trockenfäule immer Pilzbildung auftritt, so ist es unentschieden, ob diese Ursache oder Folge derselben ist. Bei der nassen Fäulniss, dem Vermodern (gleichzeitiger Verwesung und Fäulniss), nimmt das Holz eine immer dunklere Färbung an und wird unter Bildung von Moder-Substanzen beständig reicher an Kohlenstoff. Feuchtes Holz, in eingeschlossener Luft verfaulend, verwandelt deren Sauerstoff in Kohlensäure und bildet dabei noch viel mehr Wasser als Kohlensäure. SAUSSURE. Verwesende vegetabilische Substanzen gehen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Fäulniss über, aber fahren fort Kohlensäure zu entwickeln, SAUSSURE; daher nimmt LIEBIG an, dass auch bei der Verwesung die Kohlensäurebildung durch den Sauerstoff der Substanz bewirkt wird, während der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff derselben verbindet. Aus den Analysen zweier Eichenholz-Moder von MAYER und WILL und des Eichenholzes von GAY-LUSSAC u. THÉNARD schliesst er, dass für je ein Atom Kohlensäure 1 Atom Wasser gebildet wird. — HERMANN fand 186,3 Raumtheile Luft, mit denen 21 Raumtheile faules Holz 5 Tage in Berührung gewesen waren, um 4,3 Raumtheile vermindert und 3,5 Stickstoff und 27,8 Sauerstoff durch 27,0 Kohlensäure ersetzt. In 262 Raumtheilen Luft waren nach 10tägiger Berührung mit 28 Raumtheilen faulendem (nicht völlig faulem) Holze bei unverändertem Volumen 13 Stickgas und 27 Sauerstoff durch 40 Kohlensäure ersetzt. Unter Hinzufügung der willkürlichen Annahme, dass in dem letzten Falle das Wasser, mit dem das Holz befeuchtet war, „ungefähr" 13 Raumtheile Kohlensäure absorbirt habe, schloss HERMANN aus diesen Versuchen, dass bei Entstehung der Modersubstanzen Stickstoff aus der Luft aufgenommen werde und stickstoffhaltige Modersubstanzen und Ammoniak entstehen und dass bei der Fäulniss frischen Holzes für 1 Maass Stickgas und 2 Maass Sauerstoffgas 4 Maass Kohlensäure gebildet würden. (Da aber hierbei die im faulen Holze enthaltene Luft nicht berücksichtigt ist, die nach DESSAIGNES (I, 179) viel Kohlensäure und wenig Sauerstoff enthält, so ist es wahrscheinlicher, dass die Differenzen im Stickstoffgehalt der Luft durch Austausch desselben gegen bereits gebildete Kohlensäure entstanden sind. RITTER). Er nimmt für das Holz die Zusammensetzung $C^{36}H^{22}O^{22}$ an und gibt für die Zersetzungen bei der Fäulniss folgendes Schema: a. $C^{36}H^{22}O^{22} + 4O + N = C^{32}NH^{18}O^{14}$ (*Nitrolin*) $+ 4CO^2 + 4HO$; b, für die weitere Zersetzung des Nitrolins: $5\,C^{32}NH^{18}O^{14} + 52O + 3{,}5N = C^{70}N^{3,5}H^{35}O^{28}$ (*Holzhumussäure*) $+ 2C^{32}NH^{16}O^{14}$ (*Humusextract*) $+ 3NH^3 + 26CO^2 + 14HO$ oder $4C^{32}NH^{18}O^{14} + 50\,O + 3{,}5N = C^{70}N^{3,5}H^{35}O^{28}$ (*Holzhumussäure*) $+ C^{32}NH^{16}O^{14}$ (Humusextract) $+ 3NH^3 + 26CO^2 + 12HO$; von dem so gebildeten Ammoniak soll 1 At. in Verbindung mit der Holzhumussäure bleiben, 2 At. abdunsten; c, für die Zersetzung der Holzhumussäure: $6\,C^{70}N^{3,5}H^{35}O^{28} + 9\,O + 3{,}5N = 5C^{18}NH^{9}O^{9}$ (*Humusquellsäure*) $+ 11\,C^{30}N^{1,5}H^{12}O^{9} + 33HO$; d, für Torfsatzsäure: $C^{30}N^{1,5}H^{12}O^{9} + 12HO + 3O + 0{,}5\,N = 2C^{15}NH^{12}O^{12}$. MULDER nimmt an, dass im faulenden Holze von Anfang an Quellsäure ($C^{24}H^{12}O^{16}$), Quellsatzsäure ($C^{48}H^{12}O^{24}$) und Ulminsäure ($C^{40}H^{14}O^{48}$) sich bilden, von denen die erstere bei freiem Luftzutritt verschwindet. Er nimmt an, dass dabei im Allgemeinen Sauerstoff aus der Luft absorbirt, aber wenig Kohlensäure gebildet wird. Das gilt besonders für die inkrustirende Substanz; für die Cellulose ($C^{24}H^{21}O^{21}$ nach MULDER) nimmt er einfaches Zerfallen ohne Sauerstoffannahme an, z. B. $2C^{24}H^{21}O^{21} = C^{40}H^{14}O^{12}$ (*Ulminsäure*) $+ 8CO^2 + 14HO + 14H$ oder $5C^{24}H^{21}O^{21} = C^{40}H^{14}O^{12}$ (*Ulminsäure*) $+ C^{24}H^{12}O^{16}$ (*Quellsäure*) $+ C^{48}H^{12}O^{24}$ (*Quellsatzsäure*) $+ 8CO^2 + 30H$. Hiernach und nach dem von ihm vermutheten Vorgange bei der ferneren Zersetzung der Moderstoffe zu Kohlensäure (z. B. $C^{40}H^{14}O^{12} + C^{24}H^{12}O^{16} + C^{48}H^{12}O^{24} + 172\,O = 112$

CO^2 + 38 H) nimmt er an, dass wahrscheinlich in den meisten Fällen ein grosser Ueberschuss von Wasserstoff bleibt und vermuthet, dass dieser nicht völlig von dem Sauerstoffe der Luft oxydirt wird, dass bei unvollkommenem Luftzutritt statt der Kohlensäure, Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoff und aus dem überschüssigen Wasserstoff und dem Stickstoff der Luft Ammoniak sich bilde. Er sucht diese Vermuthung durch die Bemerkung, dass die natürlich vorkommenden Moderstoffe stets ammoniakhaltig sind, und durch die IV, 84 unten, angeführten Versuche zu stützen, bei denen er stickstofffreie Substanzen entweder bloss mit Wasser oder mit Wasser und Holzkohle längere Zeit mit Luft in Berührung liess und dadurch Ammoniak oder (stickstoffhaltigen) Schimmel erzeugte. Bei diesen Versuchen scheint die Ausbeute an Ammoniak oder Schimmel um so grösser gewesen zu sein, je stickstoffreicher das Rohproduct war, aus dem die stickstofffreie Substanz bereitet war. Rohrzucker lieferte wenig, Milchzucker weit mehr, Stärke roch deutlich nach Käse und hatte Gas entwickelt.

D. Bei sehr beschränktem Luftzutritt, unter lufthaltigem Wasser, tritt die Verwesung des Holzes noch mehr gegen die Fäulniss zurück. Es entweichen Kohlensäure und Sumpfgas; unter Auftreten von grösstentheils sauren Moderstoffen findet Torfbildung (hauptsächlich aus niederen Sumpfpflanzen, denen nur einzelne Holztheilchen beigemengt sind), Braunkohlen-, und nach sehr langer Zeit Steinkohlenbildung statt. Viele Braunkohlen enthalten Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie Wasser. Die Braunkohlenbildung bei Ringkuhl fand aus Eichenholz unter Kohlensäure- und Wasser-Abgabe statt. Liebig. — Die Braunkohlenbildung erfolgte unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäure-, Sumpfgas- und Wasserabgabe, vorausgesetzt, dass nicht auch Hitze und Druck dabei mitwirkten und der Sauerstoff der Luft Zutritt hatte, Bischoff (*J. pr. Chem.* 31, 329). Alte Brückenpfähle im Flusswasser waren zum grössten Theil in eine braune lockere Masse verwandelt, Havé-Mangan (*Bull. Soc. d'Encouragem.* 1857, 634). Scheinbar wohlerhaltenes Holz von altem Uferbau in der See bei Carthago bestand aus 31,6 organischer Substanz, 58,9 Asche, die organische Substanz aus 58,6—60,0 Proc. C, 5,8—5,9 H, 0,6 N, 33,5—35,0 O, war also braunkohlenartig, Peligot (*Compt. rend.* 44, 933). — Erhöhte Temperatur kann die längere Zeit dabei ersetzen. Holz und Pflanzen, 1 bis 2 Jahre unter Luftzutritt in Wasser, Tags auf 100°, Nachts auf 62—75° erhitzt, wurden zu Braunkohle, nicht aber, selbst nach 2½ jährigem Erhitzen, zu Steinkohle. Bei Zusatz von 1 Proc. der Pflanzensubstanz an Eisenvitriol zum Wasser wurden sie steinkohlenartig. Göppert (*Pogg.* 72, 174; *J. pr. Chem.* 42, 56).

Ueber Haltbarmachung des Holzes vergl. IV, 99. — In den Destillationsproducten des veränderten Holzes, des *Torfes*, der *Braunkohlen* und *Steinkohlen* findet sich ein grosser Theil der Verbindungen, die man aus Holz erhält, um so mehr, je neuerer Bildung das benutzte Material war. Leichter, hellfarbiger Torf und Braunkohlen, die noch deutlich holzartige Structur zeigen, liefern leichteren Theer und saures wässriges Destillat, oft in solchem Maasse, dass letzteres zur Holzessiggewinnung brauchbar sein würde, während schwerer dunkler, schwarzer Torf und die meisten Braunkohlen Ammoniakwasser und schwerern, flüchtige Basen enthaltenden Theer liefern. Torf beginnt bei 109° sich zu zersetzen, lässt anfangs Wasser und wenig leichtflüssiges, gelbes Oel, dann Ammoniakwasser und Theer übergehen. Die verschiedenen Torfarten geben 5,6 bis 9,2 Proc. Theer und 25 bis 39 Proc. Ammoniakwasser. Braunkohlen zersetzen sich weit unter der Rothgluth und liefern 1,5 bis 12,75 Proc. Theer und 12 bis 70 Proc. Ammoniakwasser. Theer von Torf oder Braunkohlen ist kaffeebraun, von 0,880 bis 0,975 spec. Gew., erstarrt meistens beim Erkalten wegen Paraffingehalt. Bei der weiteren Verarbeitung wird er durch Absitzenlassen unter Erwärmen auf 100° sorgfältig vom Ammoniakwasser getrennt, die schwereren Theere unter Zu-

satz von Kochsalz oder Glaubersalz zur Beförderung der Abscheidung, dann der Theer für sich in einer Destillationsblase langsam erhitzt. Unter 100° entweichen gasförmig Hydrothionammoniak und Pyrrolbasen. Bei 100° geht wenig sehr starkes Ammoniakwasser und leichtes Oel von 0,700 spec. Gew. über, dann folgen Oele von verschiedenem, immer zunehmendem spec. Gew., die hiernach in verschiedene Abtheilungen gesondert werden. Ueber 200° erscheint eine neue Portion Wasser, aus Carbolsäure und Kreosot abgeschieden, und nach dem Aufhören des Wassers paraffinhaltige Oele. Man destillirt bis das rückständige Asphaltpech die geeignete Härte hat, oder auch bis zur völligen Verkohlung desselben. VOHL. Auf diese Weise erhielt VOHL aus vielen verschiedenen Torftheeren 11 bis 34,6 Proc. leichtes Oel, von 0,820 spec, Gew., 8,67 bis 36 Proc. schweres Oel von 0,860 spec. Gew., 0,424 bis 8,01 Proc. Paraffin, 11,54 bis 42,4 Proc. Asphalt-Pech, aus Braunkohlen-Theeren 10,63 bis 33,5 Proc. leichtes, 11,11 bis 43,6 Proc. schweres Oel, 1,25 bis 6,73 Proc. Paraffin, 11,11 bis 22,22 Proc. Pech. Aus anderen Torftheeren erhielt er 18,9 bis 34,5 Proc. Carbolsäure und Kreosot, aus Braunkohlentheer 46,5 Proc. Das zu Anfang der Destillation des Torfes und der Braunkohlen sich entwickelnde Gas leuchtet wenig oder nicht, später, bei gesteigerter Temperatur, etwas mehr. Um Torf oder Braunkohlen zur Leuchtgasbereitung zu verwenden, muss man sie wie Holz behandeln. Der Steinkohlentheer ist specifisch schwerer als die vorigen, von 1,12 bis 1,15 spec. Gew., MANSFIELD, reicher an flüchtigen Basen, an schweren Oelen und meistens an Naphtalin; da aber letzteres nur durch die Berührung der Dämpfe mit den glühenden Retortenwänden entsteht (vergl. VII, 2), so ist es kein nothwendiger Bestandtheil und kann im Theer aus Kohlen, die sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur destilliren lassen, ganz fehlen; am meisten findet es sich im Gastheer, und zwar bei Anwendung thönerner Retorten mehr als bei eisernen. Je mehr Naphtalin der Theer enthält, um so weniger findet man Paraffin. CRACE CALVERT fand im Theer aus Boghead-Cannelkohle 41 Proc. Paraffin, kein Naphtalin, im Theer aus 3 andern Kohlenarten kein Paraffin und dagegen bis zu 58 Proc. Naphtalin. Dieselben Theere enthielten 3 bis 14 Proc. Carbolsäure, 2 bis 12 Proc. leichtes, 12 bis 35 Proc. schweres Oel und 14 bis 29 Proc. Pech. THENIUS fand im Gastheer durchschnittlich 4 Proc. leichtes Oel, 3 Proc. reine Carbolsäure, 4 Proc. Ammoniakwasser; durch vorsichtige trockne Destillation gewonnenen Theer dagegen bis über 30 Proc. leichtes Oel von 0,900. Die weitere Behandlung des Steinkohlentheeres zur technischen Gewinnung der verschiedenen Bestandtheile ist dieselbe, wie beim Torf- und Braunkohlentheer. Ueber die Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe vergl. V, 622, der Carbolsäure V, 628.

Ausser den beim Holztheer aufgeführten Bestandtheilen sind auch im Steinkohlentheer enthalten Rosol- und Brunolsäure, RUNGE, Propyl ($C^{12}H^{14}$), Butyl ($C^{16}H^{18}$), Amyl ($C^{20}H^{22}$) und Caproyl ($C^{24}H^{26}$), Prone, Oenanthylen, WILLIAMS, Parabenzol, CHURCH, Cyme, MANSFIELD, Methylamin und dessen Homologe bis Amylamin, WILLIAMS, Anilin, RUNGE, HOFMANN, Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Parvolin, WILLIAMS, Coridin ($C^{20}NH^{15}$), Rubidin ($C^{22}NH^{17}$), Viridin ($C^{24}NH^{19}$), THENIUS, Chinolin, Lepidin, Kryptidin, WILLIAMS, Pyrrol, RUNGE. Die Basen sind an Hydrothion, Essigsäure, Kohlensäure. Blausäure und Schwefelblausäure gebunden, im wässrigen Destillat und Theer der Braunkohlen und des Torfes auch an Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, SULLIVAN, und Baldriansäure. VOHL.

Ein grosser Theil dieser Körper ist wahrscheinlich auch im Holztheer enthalten und nur ihrer zu geringen Menge wegen noch nicht darin aufgefunden.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe finden sich grösstentheils im leichten Steinkohlentheeröl, mit Ausnahme des Cyme, welches zum grösseren Theile in das schwere Oel übergeht. Sie lassen sich, wegen der z. Th. nahe bei einander liegenden Siedpuncte durchaus nicht durch gebrochene Destillation trennen, daher man nach ANDERSON folgendermaassen verfährt. Man verwandelt durch Schütteln mit Brom und Wasser die Kohlenwasserstoffe der

allgem. Formel C^nH^n in Bromverbindungen, destillirt die nicht durch Brom angegriffenen Kohlenwasserstoffe der allgem. Formeln C^nH^{n+2} und der Funereihe (C^nH^{n-6}) ab, überlässt den Rückstand der Ruhe und verwendet von den entstandenen 3 Schichten die mittlere zur Wiederherstellung der Kohlenwasserstoffe C^nH^n, indem man sie mit weingeistigem Kali und Natrium wiederholt destillirt. So wird aus dem bei 71 bis 77° siedenden Antheile der Destillationsproducte der Bogheadkohle von 0,75 spec. Gew. Prone (V, 810; Siedpunct 71°), aus dem zwischen 82 und 88° siedenden Antheile Oenanthylen (VI, 347 u. 353; Siedpunct 99°) erhalten. ANDERSON. Aus dem von den Bromverbindungen abdestillirten Kohlenwasserstoffen entfernt man die der Reihe C^nH^{n-6} angehörenden, indem man sie durch Behandeln des Destillats mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure in Nitroverbindungen verwandelt. Man sondert den von der Säure nicht angegriffenen Theil des Oels ab, wäscht ihn mit wässrigem Alkali, trocknet mit festem Aetzkali, rectificirt über Natrium und erhält so die den Alcoholradicalen isomeren Kohlenwasserstoffe, die man durch gebrochene Destillation von einander trennt. ANDERSON. Carbol-, Rosol- und Brunolsäure, Paraffin und Cyme sind hauptsächlich im schweren Oel enthalten, theilweis auch Naphtalin, das aber zum grössten Theil, nebst Paranaphtalin, Chrysen und Pyren bei der Destillation des Pechs erhalten wird. Die flüchtigen Basen sind nach HOFMANN besonders im schweren Oel (etwa 1 Proc.), nach THENIUS im leichten Oel von 0,890 bis 0,900 spec. Gew., die Basen der Chinolinreihe nach WILLIAMS im schwersten Oele enthalten. Durch Kochen der sauren Lösung der rohen Basen, wie sie durch Schütteln des durch starke Abkühlung zuvor vom Naphtalin befreiten Oels mit Vitriolöl oder Salzsäure erhalten wird, entfernt man daraus das Pyrrol und anhängende Kohlenwasserstoffe und trennt die einzelnen Basen, (nachdem sie durch Aetzkali abgeschieden, durch wiederholtes wechselweises Lösen in Säure und Abscheiden durch Aetzkali gereinigt und durch Destilliren über trocknes Aetzkali getrocknet worden) entweder durch gebrochene Destillation oder, nach WILLIAMS, durch diese und durch fractionirte Krystallisation der Chlorplatin-Verbindungen. Das Anilin lässt sich nach ANDERSON (*N. Phil. Mag. J.* 9,145, 214; *Ann. Pharm.* 94, 360) nicht durch Destillation von den Basen der Pyridinreihe trennen; man muss es daher, um letztere darzustellen, zuvor durch Salpetersäure zerstören. Vergl. über die Darstellung der einzelnen Basen aus dem Steinkohlentheer V, 704, 718; VI, 262, 510, 600, 705; VII, 98, 459.

Die Säuren der Fettsäurereihe, Blausäure, Schwefelblausäure und Hydrothion finden sich mit Ammoniak, Methylamin und anderen Basen verbunden hauptsächlich im Ammoniakwasser. Uebrigens sind die einzelnen Bestandtheile nicht streng nach den Hauptabtheilungen der Destillationsproducte geschieden, sondern finden sich meistens, wenn auch nur in geringer Menge, in jeder derselben.

Da die Destillation der Steinkohlen erst bei einer Temperatur beginnt, bei der ein Theil der flüssigen Destillationsproducte sich zersetzt, so enthält das dabei gebildete Gas von Anfang an stets leuchtende Kohlenwasserstoffe, gegen das Ende, bei stark gesteigerter Hitze, erscheint fast nur Sumpfgas und Wasserstoffgas, zuletzt dieses allein; meistens enthält das Gas Schwefelkohlenstoffdampf. Der Destillationsrückstand, die Cokes, zeigt je nach der angewandten Temperatur ähnliche Unterschiede wie die Holzkohlen.

3. *Einwirkung der Luft bei hoher Temperatur.* A. Bei beschränktem Luftzutritt: *Meilerverkohlung*, *Theerschwelerei*, *Kienrussfabrication.* Im Wesentlichen der trocknen Destillation gleich, nur dass die Hitze nicht von aussen, sondern durch unvollständige Verbrennung eines Theils des verarbeiteten Materials hervorgebracht wird. Die Producte sind daher nahezu dieselben. Bei der Meilerverkohlung werden die Dämpfe nicht verdichtet; bei der Kienrussbereitung werden sie theils durch vermehrten Luftzutritt, theils durch

starkes Erhitzen, indem sie einen gemauerten Kanal durchstreichen, der sehr bald glühend wird, so zersetzt, dass fast aller Wasserstoff verbrennt und nur fein vertheilte Kohle übrig bleibt, dem noch Naphtalin, etwas moderartige Substanz und Ammoniak beigemengt ist.

Ueber das beim Theerschwelen erhaltene brenzliche Oel der Birkenrinde vergl. VII, 304.

Russ hält viele Salze, namentlich kohlensaure, salzsaure, schwefelsaure, phosphorsaure und essigsaure Salze von Ammoniak, Kali, Kalk- und Talkerde. Er gibt an Wasser 56 Proc. lösliche Stoffe ab, aus dem Rückstand zieht Alkali 18,5 Proc. Ulmin. Die wässrige Lösung hält ebenfalls Ulmin, wird sie zum Extract eingekocht, so zieht Aether, für sich oder nach Zusatz von Salzsäure angewandt, ein leichtes gelbes bitteres Oel aus, in viel Wasser löslich, aus der wässrigen Lösung durch Bleizucker mit gelber, dann grün werdender Farbe, und ebenfalls durch Gallustinctur fällbar, löslich in Weingeist, nicht in Terpenthinöl und durch Erhitzen oder durch Salpetersäure zersetzbar. Dieses ist BRACONNOT's *Asbolin*. Wird die mit Bleizucker ausgefällte wässrige Lösung von Russ durch Hydrothion von Blei befreit, zum Honig verdunstet und mit Weingeist versetzt, so fällt BRACONNOT's *thierische Materie des Russes* nieder, die in Wasser gelöst beim Verdunsten rothgelbe, durchsichtige Schuppen absetzt, und bei der trocknen Destillation brenzliches Oel und kohlensaures Ammoniak liefert. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 31, 37 und 53). Kienruss hält ebenfalls viel Salze und ein durch Terpenthinöl ausziehbares, durch Weingeist weiter zerlegbares Harz, dem Asphalt ähnlich. BRACONNOT. Er liefert beim Destilliren für sich oder mit Wasser brenzliches Oel und Naphtalin, welches letztere sich auch beim Aufbewahren an den Deckeln der Fässer sublimirt findet. REICHENBACH (*Schw.* 61, 188). Aus dem alkalischen Russauszuge fällen Säuren einen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 140°, Auskochen mit Weingeist und erneutem Trocknen bei 140° noch Naphtalin enthält, also wohl in chemischer Verbindung mit Ammoniak und Huminsäure. MULDER (*J. pr. Chem.* 21, 331). Glanzruss löst sich kaum in Weingeist, die leicht erfolgende Lösung in Natronlauge wird gallertartig. MAC-CULLOCH (*Edinb. J. of. Sc.* 1, 321).

B. Bei freiem Luftzutritt brennt Holz mit leuchtender Flamme, indem die durch die Hitze der Verbrennung selbst erzeugten Gase und Dämpfe sogleich, bei genügender Lufterneuerung vollständig und rauchlos, bei unzureichender mit Rauch, verbrennen. Letzterer verdichtet sich in den Rauchfängen der Feuerstellen zu Glanzruss, der die beim Kienruss erwähnten Beimengungen in grösseren Mengen enthält. Ueber HÜNEFELD's Kohlendunstsäure vergl. *J. pr. Chem.* 7, 29.

4. In luftleerem *Wasser* ohne Luftzutritt mehrere Jahre aufbewahrte Tannenholz-Sägespäne veränderten ihre Farbe nicht. SAUSSURE (*Ann. Pharm.* 42, 276). — 5. Durch *Chlor* wird hauptsächlich die inkrustirende Substanz, nicht oder wenig die Holzfaser des Holzes zerstört. PAYEN Vergl. Holzfaser (VII, 584). — 6. Mit *Vitriolöl* in Berührung wird Holz geschwärzt. (VII, 585 u. f.). — 7. Durch concentrirte *Salpetersäure* wird Holz in dem Pyroxylin (VII, 584) ähnliche, beim Erhitzen verpuffende Stoffe verwandelt, ohne seine Form zu ändern; je nach der Menge fremder Beimengungen färbt es sich gelb bis braun. Salpetersäure entzieht dem Ebenholz Farbstoff ohne Verletzung seines Gewebes. DUTROCHET. Eichen-, Tannen- und Fichtenholz wurden durch 4tägiges Liegen in rauchender Salpetersäure gallertartig, dann mit wässrigem Ammoniak gewaschen, gelb, durch Waschen mit Wasser

wieder farblos, zeigten unter dem Mikroskop zellige Structur und hatten nach dem Auskochen mit Weingeist die Zusammensetzung der Holzfaser (43,72 bis 44,20 Proc. C, 5,92 bis 5,99 H, 49,84 bis 50,36 O). Es entsteht hierbei kein Xyloïdin. MULDER. — Bei 100° getrocknete Tannenholz-Sägespäne, mit 2 Th. Wasser und 5 Th. Salpetersäure gekocht, geben Kleesäure und Pectinsäure. SACC (*N. Ann. Chim. Phys.* 25, 218; *J. pr. Chem.* 46, 360). Vergl. über SACC's Pectinsäure unten.

8. Mit wässrigen *Alkalien* behandelt, verliert Holz an Kohlenstoffgehalt, weil ihm inkrustirende Substanz entzogen wird, und es bleibt mehr oder weniger reine Holzfaser zurück. PAYEN (Vergl. Holzfaser VII, 592. FREMY). — Sägespäne geben wie Holzfaser mit schmelzendem Kali Kleesäure und Wasserstoff. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 41, 398; *Pogg.* 17, 171). — Mit gleich viel Kali und Wasser zur Trockne verdampft, wird im Augenblicke des Aufblähens plötzlich fast die ganze Holzmenge gelöst und in Ulmin verwandelt, BRACONNOT; es bleibt fast immer die ganze Holzmenge unverändert. SCHLEIDEN (*Ann. Pharm.* 42, 302).

9. Die bei der Bleiweissfabrication nach holländischer Methode bei erhöhter Temperatur der Luft, Kohlensäure, den Dämpfen von Wasser, Essigsäure, Ammoniak ausgesetzten Bretter werden nach 8 bis 10maligem Gebrauch von je 30 bis 40 Tagen braun bis schwarz, leicht, mürbe, verbrennen fast ohne Flamme, enthalten viel Ammoniak- und andere Salze und Moderstoffe. PAYEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 16, 231). — 10. Holz in Berührung mit Eisen der Einwirkung des Wassers, besonders des Seewassers, und der Luft ausgesetzt, wird in der Umgebung des Eisenstückes anfangs schwarz, indem sich eine Eisenoxydoxydulverbindung bildet, und wird dann, indem das Eisenoxyd als Ueberträger des Sauerstoffs wirkt, sehr bald mürbe und zerreiblich, daher eiserne Nägel für den Schiffsbau unanwendbar sind. KUHLMANN.

Einschaltung.

1. *Cedriret.* Wird aus dem schweren Buchenholztheeröl erhalten. Man befreit das Oel durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kali von Essigsäure, vermischt mit concentrirter Kalilauge, scheidet das aufschwimmende Oel von der Lauge und neutralisirt letztere mit Essigsäure. Hierbei scheidet sich ein Theil des aufgelösten Oels ab, während ein anderer in Verbindung mit dem essigsauren Kali verbleibt, woraus er durch Abdestilliren erhalten wird. Sobald ein Tropfen des Uebergehenden in wässrigem schwefelsauren Eisenoxyd einen rothen Niederschlag hervorbringt, fängt man den Rest des Destillats getrennt auf. Dieser mit wässrigem schwefelsauren Eisenoxyd oder zweifach-chromsauren Kali und Weinsäure behandelt färbt sich roth und scheidet nach einigem Stehen rothe Nadeln von Cedriret ab. — Feine, rothe Nadeln, die beim *Erhitzen* ohne zu schmelzen zersetzt werden. *Entzündlich* und ohne Rückstand verbrennend. Löst sich in *Vitriolöl* mit indigblauer Farbe, die beim Erwärmen oder Verdünnen in gelbbraun übergeht. — Wird nicht durch verdünnte, aber durch conc. *Salpetersäure* zerlegt. — Löst sich wenig in kochender *Essigsäure*, nicht fällbar durch Ammoniak. Löst sich in kaltem *Kreosot* mit Purpurfarbe, durch Weingeist krystallisch fällbar, nicht in andern Lösungsmitteln. REICHENBACH (*Berzel. Jahresb.* 15, 408). VÖLCKEL vermochte REICHENBACH's Cedriret nicht zu erhalten (*Ann. Pharm.* 86, 102).

2. *Kreosol.* Nachtrag zu Band V, 625. — Die dort angenommene Identität von Carbolsäure und Buchenholzkreosot hat sich als unrichtig erwiesen, indess scheint nicht aus jedem Holz Kreosot erhalten zu werden. Vergl. VII, 601.

1. Völckel löst käufliches Kreosot in überschüssiger conc. Kalilauge, kocht die alkalische Lösung in der Blase zur Verflüchtigung alles Oels (wobei Völckel's Kapnomor übergeht), bis mit den Wasserdämpfen nur noch Kreosot übergeht, (also das übergehende milchige Wasser sich auf Zusatz von verdünnter Kalilauge völlig klärt), versetzt den Rückstand mit einer zur vollständigen Zerlegung nicht ganz genügenden Menge Schwefelsäure und destillirt das Kreosot mit den Wasserdämpfen ab. Das so erhaltene Kreosot lässt beim Erhitzen für sich unter 195° wasserhaltiges Product übergehen, geräth bei 195° ins Kochen und destillirt bei rasch auf 200°, dann wegen theilweiser Veränderung des Kreosots langsam auf 208° steigender Temperatur farblos über, während Theer bleibt. Es ist an der Luft unveränderlich, von 1,076 spec. Gew. bei 15°5 und hält im Mittel 72,45 Proc. C, 7,10 Proc. H und 20,45 O, nach Völckel der Formel $C^{20}H^{14}O^{5}$ (Rechnung 72,72 Proc. C, 7,07 H, 20,21 O) entsprechend. Es ist in sehr verdünnter Kalilauge und in gewöhnlicher Essigsäure vollständig löslich. Wird es mit Aetzkalk vermischt (wobei weder Färbung noch Erwärmung eintritt) der Destillation unterworfen, so geht anfangs unverändertes Kreosot über, dann unter Färbung des Rückstandes, zuletzt unter Entweichen von brennbaren Gasen gelbes Oel. Letzteres im Wasserbade erwärmt, lässt wenig farblose Flüssigkeit von Geruch nach Aceton übergehen, gibt dann an Kalilauge Kreosot ab und beginnt (nach dem Destilliren mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium) bei 120° zu sieden. Der zwischen 180 und 200° übergehende Antheil (das meiste betragend) hält 77,72 bis 79,16 Proc. C, 8,49 bis 8,60 H, und ist wahrscheinlich kapnomorhaltig, der über 200° Uebergehende ist Kapnomor. Völckel (*Ann. Pharm.* 86, 92 und 87, 306). — 2. Gorup-Besanez trennt aus käuflichem Kreosot den bei gebrochener Destillation zwischen 203°5 und 208° übergehenden Antheil und rectificirt ihn nach dem Entwässern abermals, wo bei 203°5 Sieden beginnt, doch stets langsames Steigen der Temperatur statt hat. Das so erhaltene Kreosot, mit dem Reichenbach's fast durchaus übereinstimmend, unterscheidet sich von dem Völckel's in folgenden Puncten. Es besitzt 1,040 spec. Gew. bei 11°5 und hält 74,68 bis 75,82 Proc. C und 7,84 bis 7,98 Proc. H. Es löst sich in conc. Kalilauge, aber in verdünnter nur theilweis und ebenso nur theilweis in gewöhnlicher Essigsäure. Beim Vermischen mit Aetzkalk wird es unter Freiwerden von Wärme gebräunt und lässt beim Destilliren damit zwischen 90 und 180° wenig, dann zwischen 180 und 190° gewürzhaftes leichtes Oel übergehen, dem bei 205° bis 208° schweres Oel folgt. Letzteres entwässert, durch gebrochene Rectification von den unter 205° übergehenden Antheilen getrennt, hält zwischen 203 und 208° übergegangen 78,65 Proc. C, 8,57 H im Mittel, aber ist wahrscheinlich ein Gemenge. (*Ann. Pharm.* 86, 256). Später versuchte Gorup-Besanez sein Kreosot durch langes Kochen mit Kalilauge nach Völckel's Methode zu reinigen, aber erhielt dabei erst nach fast vollständiger Zersetzung des Kreosots ein Product, das sich wie Völckel's Kreosot in verdünnter Kalilauge und gewöhnlicher Essigsäure klar löste und auch an der Luft nicht mehr röthete. Dieses enthielt 74,76 bis 74,98 Proc. C, 7,78 bis 7,84 H und zeigte 1,057 spec. Gew. bei 13°. Abermals der Behandlung mit Kalilauge unterworfen, traten wiederum Zersetzungserscheinungen ein, wobei der Gehalt des Uebergehenden endlich auf 73,58 Proc. C und 7,71 H sank, ohne dass ein Kreosot von der Zusammensetzung des von Völckel beschriebenen erhalten wäre. (*Ann. Pharm.* 96, 39). — 3. Hlasiwetz u. Barth erhielten durch gebrochene Destillation im Wasserstoffstrome zwischen 205° und 210° siedendes Kreosot, 74,57 Proc. C, 8,09 H und 17,34 O haltend. Es ist nach ihnen eine Verbindung, Kreosol, $C^{16}H^{10}O^{4}$, haltend, da es beim Behandeln mit Kalium oder Kalihydrat im Wasserstoffstrome die Verbindungen $C^{16}KH^{9}O^{4}$ und $C^{32}KH^{19}O^{8}$ liefert (beim Behandeln mit Ammoniak, Barythydrat, Brom u. a. K. ebenfalls von dieser Formel sich ableitende Verbindungen), unter Abscheidung eines zweiten, nicht isolirten Körpers. Es lässt beim Behandeln mit Kalium wenig farbloses Oel abdunsten, dünnflüssiger als Kreosot, mit Kalihydrat nicht mehr fest werdend, das grösstentheils

zwischen 193 und 195° übergeht, im Mittel 75,4 Proc. C und 8,8 H hält, aber mit weingeistigem Eisenchlorid noch Kreosotgehalt verräth. Die durch Destillation mit Kalk oder langes Kochen mit Kalilauge aus Kreosot erhaltenen Producte sind nach ihnen wahrscheinlich Gemenge, durch Zersetzung des Kreosots und des zweiten Bestandtheils entstanden HLASIWETZ. (*Ann. Pharm.* 106, 339). Vergl. das Ausführl. in der ang. Abh. u. DEVILLE's Analysen: *Gerhardt*, *Traité* 3, 18.

3. *Kapnomor.* Wird das schwere Buchenholztheeröl behufs Darstellung von Kreosot mit Kalilauge von 1,20 spec. Gew. geschüttelt, so löst sich das Kapnomor mit dem Kreosot auf. Man entfernt das aufschwimmende ungelöste Oel, kocht die alkalische Lösung einige Zeit, erkältet, übersättigt mit Schwefelsäure, destillirt das sich abscheidende schwarzbraune Oel nach Zusatz von wenig Aetzkali, schüttelt das Destillat mit Kalilauge von 1,16 spec. Gew., nimmt das Ungelöste ab, scheidet aus der Lösung wie vorhin durch Aufkochen, Erkälten, Neutralisiren mit Schwefelsäure und Destilliren wiederum das gelöste Gemenge von Kreosot und Kapnomor und verfährt noch 3 Mal ebenso, indem man aber Kalilauge von 1,12, dann von 1,08 und endlich von 1,05 spec. Gew. anwendet. Die ungelösten Oele enthalten jetzt sämmtlich Kapnomor, am meisten dasjenige, welches beim Behandeln mit der verdünntesten Kalilauge ungelöst blieb, daher man letzteres mit gleichviel Vitriolöl vermischt (wobei es sich erhitzt und roth färbt), nach dem Erkälten mit Wasser verdünnt, vom aufschwimmenden Oel befreit und mit Ammoniak neutralisirt. Die klare, vom ausgeschiedenen Oel wiederum befreite Lösung lässt beim Destilliren gegen Ende Kapnomor übergehen, das man nochmals in Vitriolöl löst und nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak destillirt, mit Kalilauge wäscht und rectificirt, wobei man den Theil auffängt, der unter 185° übergeht und bis zu 0,98 spec. Gew. zeigt. — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von angenehmem Gewürzgeruch, 0,9775 spec. Gew. bei 20° und 185° Siedpunct. Neutral. *Brennt* mit nicht russender Flamme. Unveränderlich an der *Luft*, beim Kochen mit *Mennige*, *Kupferoxyd* oder *Quecksilberoxyd;* aber reducirt *Uebermangansäure*, *essigsaures Silberoxyd* und *Dreifach-Chlorgold,* letzteres zu Metall. — Wird durch *Brom* und *Chlor* zersetzt, durch *Salpetersäure* von 1,45 spec. Gew. grün, dann braun gefärbt, durch Erhitzen mit starker Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure, Pikrinsäure und besonderen Krystallen zerlegt. — Färbt sich mit *Vitriolöl* von 1,85 spec. Gew. purpurroth, mit heissem Vitriolöl schwarz. Aus der purpurrothen Lösung scheiden Wasser oder wässrige Alkalien kein Kapnomor, aber theilweis mit Kali gesättigt, scheidet die saure Lösung eine Verbindung von Kapnomor mit zweifach-schwefelsaurem Kali ab, die sich beim Erhitzen wieder löst, beim Erkalten blumenkohlartig krystallisirt und an kochenden Weingeist kein Kapnomor abgibt. — Kapnomor wird durch *Kalium* und *Natrium* nur wenig verändert. Es löst mehrere Salze, mehrere Alkaloïde und viele andere Pflanzenstoffe, macht Kautschuk aufschwellen und löst es in der Wärme. — Es löst sich in 300 Th. kochendem *Eisessig;* in *Weingeist*, *Aether*, *Essigvinester*, *Aceton*, *Fuselöl*, *Terpenthinöl* und *Kreosot* nach jedem Verhältniss. REICHENBACH (*J. pr. Chem.* 1, 1; *Berz. Jahresb.* 15, 402). Nach VÖLCKEL ist REICHENBACH's Kapnomor im Theeröl nicht fertig gebildet enthalten, sondern wird erst beim Behandeln mit Vitriolöl erzeugt. VÖLCKEL erhält sein Kapnomor (welches indess GORUP-BESANEZ und HLASIWETZ für ein Zersetzungsproduct des Kreosots halten, VII, 608), durch Auflösen des käuflichen Kreosots in überschüssiger conc. Kalilauge, Abscheiden des ungelöst Gebliebenen und längeres Kochen der verdünnten alkalischen Lösung, wo mit den Wasserdämpfen Kapnomor übergeht. Dieses wird durch Schütteln mit conc. Kalilauge von Kreosot befreit, mit Wasser destillirt, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und nach dem Entwässern über Chlorcalcium für sich destillirt. So abgeschieden beginnt es bei 180° zu kochen, geht grösstentheils zwischen 200 und 208° über und lässt wegen theilweiser Veränderung beim Destilliren wenig dickflüssigen dunklen Rückstand. Die bei 200 und 208° übergehenden Antheile von 0,995 spec. Gew. bei 15°5 sind

gleich zusammengesetzt und halten im Mittel 81,22 Proc. C, 7,82 H und 10,96 O, nach VÖLCKEL der Formel $C^{20}H^{11}O^2$ entsprechend. Dasselbe Kapnomor scheint sich beim Destilliren von Kreosot mit Kalk (VII, 608) zu bilden. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 86, 99).

4. *Picamar.* Wird aus dem Theil des schweren Theeröls erhalten, der bei gebrochener Destillation mit 0,9 bis 1,15 spec. Gew. übergeht (*Berz. Jahresb.* 13, 354. Später wendet REICHENBACH nur Theeröl von 1,08 bis 1,095 spec. Gew. an). Man mischt das Theeröl mit 8 Th. Kalilauge von 1,16 spec. Gew., lässt einige Tage in der Kälte stehen (wo allmählich Picamar-Kali anschiesst, oft mehr als die Hälfte der Flüssigkeit erfüllend), trennt die Krystalle, reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochender Kalilauge, bis die Lauge farblos abläuft, zerlegt sie durch verdünnte Phosphorsäure (oder Salzsäure) und rectificirt das ausgeschiedene Oel 2 bis 3 Mal über verdünnte Phosphorsäure, zuletzt für sich im Vacuum. — Fast farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes, dickes Oel, fettig anzufühlen. Wird bei 20° nicht fest, siedet bei 0,715 M. Druck bei 285°, von 1,10 spec. Gew. bei 20°, schwachem, nicht unangenehmem Geruch, unerträglich bitterem, brennendem, dann pfefferminzartig kühlendem Geschmack. Neutral. Bräunt sich beim Sieden an der Luft; entzündet sich nicht für sich, *brennt* aber am Docht oder erhitzt mit heller, russender Flamme; wird durch *Chlor* zu Moder und in Aetzkalilauge unlöslichem Oel zersetzt, von *Brom* unter Erhitzung rothbraun gefärbt, wird von *Salpetersäure* ohne Oxalsäurebildung in eine rothbraune, schmierige Masse verwandelt, durch *Vitriolöl* erst über 150° zersetzt. Wenig löslich in *Wasser*; gibt mit *Aetzkali* krystallisirbare Verbindung, die nicht durch Kohlensäure, aber durch Wasser und Weingeist zersetzt wird; ebenso mit *Ammoniak*, *Natron*, *Baryt*, *Kalk*. Unter 150° ohne Zersetzung löslich in *Vitriolöl*, leicht löslich in *Essigsäure*, nach jedem Verhältniss in *Holzgeist*, *Weingeist*, *Aether*, *Essigvinester*, *Kreosot* und *Schwefelkohlenstoff*, löst *Bleizucker*, *essigsaures Kupferoxyd*, *Campher*, *Terpenthinöl*, *Harze*, *Pikrinsäure* und *Benzoesäure*. REICHENBACH (*Berz. Jahrb.* 13, 354; *Schw.* 67, 274; 68, 295 und 351). VÖLCKEL vermochte REICHENBACH's Picamar nicht zu erhalten (*Ann. Pharm.* 86, 103).

5. *Pittakall* wird aus unreinem weingeistigem Picamar oder aus schwerem Theeröl, dessen Säure durch Aetzkali fast ganz neutralisirt ist, durch Zusatz von Barytwasser gebildet und färbt die Flüssigkeit prachtvoll indigblau, welche Farbe nach einiger Zeit in roth oder schwarz übergeht. Eine Methode zur Reindarstellung ist nicht angegeben. Aus seinen Lösungen flokkig niedergeschlagen, oder durch Abdampfen erhalten bildet das Pittakall eine dunkelblaue, brüchige, abfärbende Masse, von Ansehen des Indigs, mit kupfrigem bis goldigem Metallglanz. Geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig, neutral. Unveränderlich durch Licht und Luft. In *höherer Temperatur* wird es braun wie Moder und verkohlt ohne ammoniakalischen Geruch. *Salpetersäure* zersetzt es. — Es löst sich nicht eigentlich in Wasser, aber vertheilt sich darin so fein, dass sich die Mischung klar filtriren lässt. Verdünnte *Schwefelsäure* und *Salzsäure* lösen es mit karmesinrother, *Essigsäure* reichlich mit morgenrother Farbe, Alkalien stellen die blaue Farbe wieder her. Bei der essigsauren Lösung genügt dazu die geringste Spur Ammoniak. In freien wässrigen *Alkalien* ist es durchaus unlöslich; dieselben fällen es aus seiner Lösung in Säuren und Wasser in blauen Flocken, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Bildet mit *Kalk* eine schwarzblaue Verbindung, mit *Bleizucker*, *Zinnsalz*, *schwefelsaurem Kupferoxydammoniak*, *essigsaurer Thonerde* u. a. K. schön dunkelblaue Niederschläge, die schon in schwach sauren Flüssigkeiten entstehen und durch überschüssiges Aetzammoniak nicht verändert werden. Durch Vermittlung von essigsaurer Thonerde und Zinnsalz färbt es Baumwolle und Leinen. Es ist unlöslich in *Weingeist*, *Aether* und *Eupion*. REICHENBACH (*Schw.* 68, 1). VÖLCKEL vermochte REICHENBACH's Pittakall nicht zu erhalten. (*Ann. Pharm.* 86, 103).

5. *Brunolsäure.* Bildet sich, gleich der Rosolsäure (V, 636) aus Carbolsäure beim Behandeln des Steinkohlentheers mit Alkalien. Darstellung s. V, 636.

Asphaltähnliche, glasige, glänzende, leicht zu pulvernde Masse. Ihre meisten Verbindungen sind braun und unlöslich. Sie löst sich in *Weingeist*. RUNGE (*Pogg.* 31, 71).

Zweiter Anhang zu Holzfaser.

1. Holzschwefelsäure.

BRACONNOT. *Ann. Chim.* 12, 185; *Schw.* 27, 340; *Gilb.* 63, 360.
BLONDEAU DE CAROLLES. *Rev. scient.* 14, 476; *J. pr. Chem.* 32, 459.
MARCHAND. *J. pr. Chem.* 35, 200.

Pflanzenschwefelsäure. Acide végéto-sulfurique ou sulfolignique — Die beim Einwirken von Vitriolöl auf Holzfaser entstehende gepaarte Schwefelsäure ist nach GERHARDT (*Traité* 2, 548) einerlei mit Stärkmehlschwefelsäure. Wenn indess, wie BÉCHAMP's Untersuchungen es wahrscheinlich machen, Holzfaserdextrin vom Stärkmehldextrin verschieden ist, so würde daraus auch die Verschiedenheit beider Säuren folgen, wenn gleich die vorliegenden Untersuchungen nicht genügen, dieselbe nachzuweisen. KR.

Bildung. Entsteht beim Einwirken von Vitriolöl auf Hanf, Leinen, Baumwolle oder Papier, indem das zuerst gebildete Gummi (BÉCHAMP's Holzdextrin) sich mit der Schwefelsäure vereinigt. BRACONNOT.

Darstellung. Die durch Zusammenreiben von Baumwolle mit Vitriolöl entstehende Lösung, sobald sie vollkommen flüssig geworden, mit viel Wasser verdünnt, liefert beim Neutralisiren mit kohlensaurem Bleioxyd oder kohlensaurem Baryt holzschwefelsaures Bleioxyd oder holzschwefelsauren Baryt, aus deren Lösung durch Hydrothion oder Kohlensäure wässrige Holzschwefelsäure erhalten wird. Diese verdunstet man zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Aetherweingeist. BLONDEAU. — MARCHAND lässt Vitriolöl 4 Wochen auf schwedisches Papier einwirken, neutralisirt die mit Wasser verdünnte Lösung mit Kalk und scheidet die Säure aus dem Kalksalz.

Eigenschaften. Nicht krystallisirbarer, sehr saurer Syrup.

Bräunt sich bei mässig erhöhter Temperatur, schwärzt sich noch unter 100° unter Bildung von Schwefelsäure und Kohle, schneller über 100° unter Freiwerden von schwefliger Säure. BRACONNOT. — Die wässrige Säure zerfällt beim Erwärmen in Schwefelsäure und Dextrin. BLONDEAU.

Verbindungen. Zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in *Wasser*.

Mit Basen. — Holzschwefelsaure Salze. — Die wässrige Säure löst die reinen und kohlensauren Metalloxyde und bildet amorphe zerfliessliche Salze. BRACONNOT. Diese entwickeln beim Erhitzen schweflige Säure und lassen schwefelsaure Salze und Kohle. BRACONNOT. — Das Baryt- und Bleisalz werden durch Kohlensäure zerlegt. BLONDEAU.

Holzschwefelsaurer Baryt. — Die bei Darstellung von Holzschwefelsäure erhaltene wässrige Lösung dieses Salzes wird bei Luftabschluss im Vacuum verdunstet. BLONDEAU.

Berechnung nach BLONDEAU DE CAROLLES.

			BL. DE CAROLLES.
18 C	108	24,79	24,46
19 H	19	4,36	4,25
19 O	152	34,92	36,19
2 SO^3	80	18,37	18,00
BaO	76,5	17,56	17,10
$C^{18}H^{18}O^{18},2SO^3,BaO,HO$	435,5	100,00	100,00

Holzschwefelsaurer Kalk. — a. Sättigt man die nach VII, 611 erhaltene wässrige Säure mit Kreide, so wird beim Verdunsten des Filtrats farbloses Gummi erhalten, leicht durch Erwärmen zerlegbar, zerfliesslich und leicht löslich in Wasser. — b. Die durch 12stündiges Einwirken von Vitriolöl auf Holzfaser erhaltene Lösung, verdünnt und mit Kreide gesättigt, lässt beim

Verdunsten im Vacuum blassgelbe Masse, die sich beim Erhitzen wie das Bleisalz zerlegt. — c. Wird durch 24stündiges Einwirken von Vitriolöl auf Holzfaser, übrigens wie b erhalten. Blondeau.

	Blondeau de Carolles.			Marchand.
	a.	b.	c.	d.
C	27,43	21,62	13,68	46,42
H	5,16	4,42	2,82	6,66
O	40,82	34,49	24,62	15,34
SO^3	19,70	28,90	43,62	31,58 (SO³ und CaO zusammen)
CaO	6,89	10,57	15,36	
	100,00	100,00	100,00	100,00

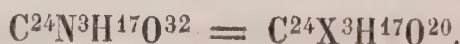
d. aus Papier dargestellt. — Blondeau de Carolles gibt folgende Formeln: für a = $C^{18}H^{18}O^{18}$, $2SO^3$, CaO, 2HO; b = $C^{10}H^{10}O^{10}$, $2SO^3$, CaO, 2HO; c = $C^4H^4O^4$, $2SO^3$, CaO, 2HO. d nach Marchand = $C^{33}H^{24}O^8$, 2CaO,SO^3.

Holzschwefelsaures Bleioxyd. — Wird durch Verdunsten der bei Darstellung von Holzschwefelsäure erhaltenen Lösung im Vacuum erhalten. — Federartige Krystalle oder nach dem Austrocknen im Vacuum weisse zerreibliche Masse. — Erweicht bei 100°, färbt sich dunkler, dann goldgelb, entwickelt wenig über 110° erhitzt Kohlenoxyd und Essigschwefelsäure, deren stark riechender Dampf zu Thränen reizt. Scheidet bei längerem Kochen mit Wasser schwefelsaures Bleioxyd ab, während Schwefelsäure und Krümelzucker (dessen Zusammensetzung der Formel $C^{18}H^{18}O^{18}$ entspricht) in Lösung bleiben. — Zerfliesst an der Luft zum dicken Syrup und löst sich leicht in Wasser. — Chlor bildet in wässrigem holzschwefelsauren Bleioxyd Salzsäure und eigenthümliches Gummi, aber kein schwefelsaures Bleioxyd. In Weingeist und Aether unlöslich. Blondeau de Carolles.

Berechnung nach Blondeau de Carolles.

			Blondeau de Carolles.
18 C	108	22,51	21,07
20 H	20	4,17	4,21
20 O	160	32,67	32,98
2 SO^3	80	16,88	18,63
PbO	111,7	23,77	23,11
$C^{18}H^{18}O^{18}$,$2SO^3$,PbO,2HO	479,7	100,00	100,00

2. Trinitrocellulose.



$$C^{24}N^3H^{17}O^{32} = C^{24}X^3H^{17}O^{20}.$$

Béchamp. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 342; Ausz. *Compt. rend.* 41, 817; *J. pr. Chem.* 68, 51.

Cellulose trinitrique. Béchamp.

Bildung. 1. Beim Einwirken von weingeistigem Kali auf in Aetherweingeist gelöste Schiessbaumwolle, wobei $^2/_5$ des Stickstoffs als salpetersaures Kali austreten. Béchamp (Vergl. VII, 624). — 2. Bei Darstellung von Schiessbaumwolle mit Salpetersäure von 1,41 bis 1,45 spec. Gew. entsteht hauptsächlich Trinitrocellulose, bei Anwendung von rauchender Salpetersäure neben Pentanitrocellulose. Gladstone (*Chem. Soc. Mem.* 3, 412).

Eigenschaften. Im frisch gefällten Zustande der Kieselgallerte ähnliche Masse, die nach dem Trocknen bei Mittelwärme und bei 100° zum amorphen gelblichen Gummi einschrumpft. Hart und zerreiblich. BÉCHAMP.

			GLADSTONE.	BÉCHAMP. Mittel. Bei 100°.
24 C	144	31,37	30,85	31,01
3 N	42	9,15	—	9,15
17 H	17	3,72	3,76	3,70
32 O	256	55,76	—	55,78
$C^{24}X^{3}H^{17}O^{20}$	459	100,00		100,00

Hält nach BÉCHAMP Salpetersäure als näheren Bestandtheil. Vergl. VII, 620.

Zersetzungen. Im *Lichte* einige Jahre aufbewahrte Trinitrocellulose (nach 2 erhalten) entwickelte salpetersaure Dämpfe und wurde zum Gummi. GLADSTONE. — 2. Unveränderlich bei 160°, aber *verpufft* bei 168° und lässt viel Kohle. BÉCHAMP. — 3. Wird (nach 2) durch *Salpeterschwefelsäure* in Schiessbaumwolle verwandelt. GLADSTONE. — 4. Wird durch Kochen mit *Salzsäure* unter Chlorentwicklung gelöst. BÉCHAMP. — 5. *Hydrothion* zerlegt die weingeistige Lösung unter Abscheidung von Schwefel, dann von schwefelhaltigen Flocken, die sich in Wasser lösen, durch Weingeist fällbar sind und beim Erhitzen nicht verpuffen. — 6. Wird durch wässriges *Einfach-Chloreisen* in amorphe Holzfaser verwandelt. BÉCHAMP.

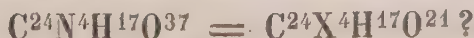
Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in rauchender *Salpetersäure*. BÉCHAMP. Löst sich nach 2 erhalten in Salpetersäure von 1,25 bis 1,5 spec. Gew. und in *Vitriolöl*. GLADSTONE. — Löst sich leicht in rauchender *Salzsäure* und wird durch Wasser gefällt, in schwacher *Kalilauge*, durch Säuren fällbar, und in kochendem, nicht in kaltem *Eisessig*. BÉCHAMP.

Aus der weingeistigen, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung fällt *ammoniakalischer Bleizucker* weissen Niederschlag. BÉCHAMP.

Bildet mit kaltem *Weingeist* dünnflüssige, leicht filtrirbare Lösung, aus der Wasser langsam feinvertheilten, beim Trocknen oder durch Aetherzusatz zusammenballenden Niederschlag fällt. BÉCHAMP.

Löst sich nicht in *Aether*. BÉCHAMP. Faserige Trinitrocellulose löst sich schwer in Weingeist, Aether, Aetherweingeist und *Essigvinester*, pulvrige leicht und auch in Eisessig. GLADSTONE.

3. Tetranitrocellulose.



$$C^{24}N^{4}H^{17}O^{37} = C^{24}X^{4}H^{17}O^{21}\ ?$$

BÉCHAMP. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 207; *J. pr. Chem.* 58, 15. — *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 347.

Cellulose tétranitrique.

Bildung und Darstellung. Die zähe Lösung der Schiessbaumwolle in 40 Th. Aether und 15 Th. Weingeist von 86 Proc. wird beim halbstündigen Einleiten von Ammoniakgas dünnflüssig und scheidet dann beim Eingiessen in viel Wasser Tetranitrocellulose als weisses Pulver aus.

Eigenschaften. Leichtes weisses Pulver, ohne Geruch und Geschmack, durch Reiben electrisch werdend, hält bei 20° neben Vitriolöl 1,73 Proc. Wasser zurück, das langsam bei 100° fortgeht. (1 At. = 1,72 Proc. HO).

	Bei 100°.		BÉCHAMP. Mittel.
24 C	144	28,07	28,22
4 N	56	10,92	10,78
17 H	17	3,31	3,57
37 O	296	57,70	57,43
$C^{24}X^{4}H^{17}O^{21}$	513	100,00	100,00

BÉCHAMP gibt die rationelle Formel $C^{24}H^{17}O^{17}$, $4NO^{5}$, vergl. VII, 620; die Formel $C^{24}X^{4}H^{16}O^{20}$, die 1 At. HO weniger enthält, ist ebenfalls nach seiner Analyse zulässig. KR.

Zersetzungen. Entwickelt beim *Erhitzen* im Röhrchen bei 145 bis 150° rothe Dämpfe, verpufft bei 158° und lässt Kohle. — Entwickelt beim Erhitzen mit rauchender *Salzsäure* reichlich Chlor. — Wird durch *Salpeterschwefelsäure* anscheinend nicht verändert, durch rauchende *Salpetersäure* gelöst und durch Wasser (vielleicht als Pentanitrocellulose) gefällt. — Wird in ätherweingeistiger Lösung durch *Hydrothion* langsam in dieselben Producte wie Trinitrocellulose verwandelt. — Wird durch *salzsaures Eisenoxydul* in amorphe Holzfaser verwandelt. — Löst sich nicht in verdünnter kalter *Kalilauge*, in concentrirter unter Zersetzung, worauf Säuren Trinitrocellulose fällen.

Löst sich nicht in *Wasser*, in *Vitriolöl* langsam ohne Gasentwicklung. Löst sich nicht in kaltem und warmem *Eisessig*. Löst sich weder in *Weingeist*, noch in *Aether*, aber in *Aetherweingeist* mit grosser Leichtigkeit, durch Wasser in Flocken fällbar, die beim Trocknen nicht zusammenballen.

4. Schiessbaumwolle.

OTTO (1846). *Augsb. Allg. Zeitung vom* 5. *Octbr.* 1846; *J. pr. Chem.* 40, 193; Ausz. *Compt. rend.* 23, 807.
SCHÖNBEIN u. BÖTTGER. *Allg. Zeitung* 1847, *Nro.* 3, *Beilage*, 21; *Pogg.* 70, 320; *Compt. rend.* 23, 678.
DUMAS. *Compt. rend.* 23, 806 u 983.
SCHÖNBEIN. *Bibl. univers.* (4), 3, 18; *Ann. des scienc. phys. natur.* 4, 20 u. 28.
PELOUZE. *Compt. rend.* 23, 809 u. 838 u. 861 u. 892 u. 1020. — *Compt. rend.* 24, 2; *J. pr. Chem.* 40, 414.
KNOP. *Compt. rend.* 23, 808.
AVÉROS. *Compt. rend.* 23, 874; *J. pr. Chem.* 40, 197.
FORDOS u. GÉLIS. *Compt. rend.* 23, 982.

GAUDIN. *Compt. rend.* 23, 980 u. 1099; Ausz. *J. pr. Chem.* 40, 418.
PAYEN. *Compt. rend.* 23, 999 u. 1096. — *Compt. rend.* 24, 81.
COTTEREAU. *Compt. rend.* 23, 1157; Ausz. *J. pr. Chem.* 40, 418.
MÉNARD u. FLORES DOMONTE. *Recueil des trav. de la Soc. pharm.* 1847, 104; Ausz. *N. J. Pharm.* 12, 159. — *Compt. rend.* 23, 1087. — *Compt. rend.* 24, 87; Ausz. *J. pr. Chem.* 40, 421. — *Compt. rend.* 24, 390.
VAN KERCKHOFF. *Compt. rend.* 23, 1140; *J. pr. Chem.* 40, 284.
VAN KERCKHOFF u. REUTER. *J. pr. Chem.* 40, 262.
SCHMIDT u. HECKER. *J. pr. Chem.* 40, 257.
PELIGOT. *Compt. rend.* 23, 1085.
DE VRIJ. *Compt. rend.* 24, 19; Ausz. *J. pr. Chem.* 40, 420.
SOBRERO. *Compt. rend.* 24, 247; Ausz. *J. pr. Chem.* 40, 421.
RANSOME. *Phil. Mag. J.* 30, 1.
TESCHEMACHER. *Phil. Mag. J.* 30, 258; *Mem. Chem. Soc.* 3, 253.
PORRET u. TESCHEMACHER. *Phil. Mag. J.* 30, 273; *Mem. Chem. Soc.* 3, 258.
PORRET. *Phil. Mag. J.* 30, 409; *Mem. Chem. Soc.* 3, 287; *J. pr. Chem.* 41, 208.
WALTER CRUM. *Phil. Mag. J.* 30, 426; *J. pr. Chem.* 41, 201; *Ann. Pharm.* 62, 233.
GLADSTONE. *Mem. Chem. Soc.* 3, 412. — *Pharm. J. Trans.* 11, 401.
JEAN. *Compt. rend.* 24, 1053.
SOUBEIRAN. *N. J. Pharm.* 14, 263.
BÉCHAMP. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 207; Ausz. *Compt. rend.* 35, 473; *Inst.* 1852, 318; *N. J. Pharm.* 22, 440; *J. pr. Chem.* 58, 15; *Pharm. Centr.* 1852, 823. — *Compt. rend.* 37, 134; *Inst.* 1853, 261; *J. pr. Chem.* 60, 187; *Pharm. Centr.* 1853, 703. — *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 338; Ausz. *Compt. rend.* 41, 817; *J. pr. Chem.* 68, 51.
MANN. *J. pr. Chem.* 59, 241.
HADOW. *Chem. Soc. Qu. J.* 7, 201; *Chem. Centr.* 1855, 202; *J. pr. Chem.* 64, 169.

Schiessbaumwolle. Explodirende Baumwolle. — Pyroxyl oder *Pyroxylin.* PELOUZE. *Fulmin.* MARX. *Coton azotique,* GAUDIN, *hypoazotique,* PAYEN. *Coton fulminant. Tissu idiolectrique explosif.* MEYNIER. *Cellulose nitrée* oder *pentanitrique.* BÉCHAMP.

Die von PELOUZE 1838 (*Compt. rend.* 7, 713; *J. pr. Chem.* 16, 168) durch Behandeln von Baumwolle, Papier und Hanffaser mit Salpetersäure dargestellten explosiven Substanzen wurden für einerlei mit Xyloïdin gehalten, bis SCHÖNBEIN 1846 die Entdeckung einer explosiven, als Ersatz für Schiesspulver anwendbaren Baumwolle ankündigte. Sein geheim gehaltenes oder ein ebenfalls Schiessbaumwolle lieferndes Verfahren wurde gleich darauf von BÖTTGER und OTTO entdeckt, von letzterem veröffentlicht. KNOP ersetzte dann die von OTTO zur Bereitung von Schiessbaumwolle angewandte concentrirte Salpetersäure durch die zweckmässigere Salpeterschwefelsäure.

Die nach den unten anzuführenden Methoden dargestellte Schiessbaumwolle ist selten *eine*, meistens ein Gemenge *verschiedener* Verbindungen, wie es scheint von Tri-, Tetra- und Pentanitrocellulose, von denen letztere vorwaltet und vielleicht unter Umständen allein erhalten wird. Das Nähere vergl. unten.

Bildung. 1. Durch Behandeln von Baumwolle mit rauchender Salpetersäure. OTTO. Hierbei enstehen Trinitro- und Pentanitrocellulose. GLADSTONE. — 2. Durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure. KNOP. — 3. Durch Behandeln mit einem frisch bereiteten Gemenge von Salpeter und Vitriolöl. MILLON u. GAUDIN. Die nach 2 und 3 dargestellte Schiessbaumwolle ist wesentlich Pentanitrocellulose. GLADSTONE. BÉCHAMP. — Auch Papier, PELOUZE, Holz und Holzsägespäne lassen sich

durch Behandeln mit diesen Mischungen in explodirende Substanzen verwandeln. BLEY (*Compt. rend.* 23, 809). Vergl. auch BONJEAN (*Compt. rend.* 24, 190). Ebenso die Epidermis der Cactus. PAYEN.

Bei der Umwandlung der Baumwolle zu Schiessbaumwolle tritt ausser Wasser kein anderes Product auf. PELOUZE u. A.

Aus Stärkmehl wird durch Auflösen in Salpeterschwefelsäure, DE VRIJ (*Compt. rend.* 24, 19), aus Xyloïdin durch Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit Vitriolöl, COTTEREAU (*Compt. rend.* 24, 205), gleichfalls eine explodirende Substanz erhalten, deren Identität mit Schiessbaumwolle zweifelhaft erscheint. Vergl. VII, 544 und VII, 561.

Darstellung. Man trägt die gereinigte Baumwolle in das zur Darstellung von Schiessbaumwolle bestimmte Gemisch von Salpeter und Vitriolöl, oder von Vitriolöl und Salpetersäure, lässt sie je nach der Concentration und der Temperatur, die letzteres besitzt, kürzere oder längere Zeit darin liegen, wäscht anfangs mit Regenwasser, dann mit destillirtem Wasser alle anhängende Säure fort und trocknet. Zur Darstellung von (in Aetherweingeist) löslicher Collodiumwolle dienen andere Säuregemische, als zur Darstellung von explodirender Schiessbaumwolle, wie aus dem Nachstehenden zu ersehen.

a. Falls explosive Schiessbaumwolle erhalten werden soll. Man taucht gereinigte Baumwolle in ein Gemisch von 1 Maass Salpetersäure von 1,45 bis 1,50 spec. Gew. mit 3 Maass Vitriolöl von 1,85 spec. Gew., nachdem dieses auf 10 bis 15° erkältet ist, und bewerkstelligt durch Umrühren und Zertheilung der Baumwolle eine möglichst gleichmässige Tränkung. Man entfernt aus der Baumwolle durch Ausdrücken mit dem Pistill den grösseren Theil der Säure, lässt eine Stunde stehen, worauf man unter einem Wasserstrahl bis zum Verschwinden der sauren Reaction, endlich mit sehr schwacher Pottaschlösung auswäscht und bei 65° trocknet. SCHÖNBEIN (*Dingl. polyt. J.* 104, 450; *Lieb. Kopp* 1847—1848, 1142).

b. Falls eine in Aetherweingeist lösliche Schiessbaumwolle (*Collodiumwolle*) erhalten werden soll. Man trägt eine Unze Baumwolle in ein Gemisch von 16 Unzen Salpeter, 12 Unzen englischer und 12 Unzen nordhäuser Schwefelsäure gleich nach deren Mischung ein, durchrührt die Masse 5 Minuten lang ununterbrochen, giesst sodann den ganzen Inhalt des Topfes in viel heisses Wasser, sammelt die Wolle und wäscht sie in einem blechernen Durchschlag zur Entfernung aller anhängenden Säure vollkommen aus. (*N. Br. Arch.* 104, 274). Wird mit den angegebenen Mengen gearbeitet und der Salpeter kalt in die Säure eingetragen, so besitzt die Mischung gleich nach ihrer Darstellung die zur Bildung von Collodiumwolle dienlichste Temperatur von 68 bis 71°.

a. *Vorbereitung der Baumwolle.* Man kocht einige Stunden mit schwacher Sodalösung, wäscht mit Wasser, sehr verdünnter Salzsäure und Wasser. VAN KERCKHOFF u. REUTER. Man behandelt gekrämpelte Baumwolle nacheinander mit kochender, schwacher Natronlauge, Chlorkalklösung, schwacher Salpetersäure und mit Wasser. WALTER CRUM. — SCHMIDT u. HECKER zerschneiden die Baumwolle, bis sie wie Tuchstaub der Tuchscherer erscheint. BÉRARD (*Polyt. Centrbl.* 1858, 892) verwendet Scherflocken von Baumwolle, von denen eine grössere Menge als von gekrämpelter Baumwolle mit derselben Quantität Säure getränkt werden kann.

b. *Vorschriften mit Salpetersäure allein.* Taucht man gereinigte Baumwolle eine halbe Minute lang in rauchende Salpetersäure, dann sofort in oft zu erneuerndes Wasser, um alle anhängende Säure vollständig zu entfernen,

und trocknet, so ist sie in eine explodirende Substanz verwandelt, die unter dem Hammer wie Knallquecksilber explodirt und mit glimmenden Körpern berührt wie Schiesspulver abbrennt. OTTO (*J. pr. Chem.* 40, 193). — 100 Th. Baumwolle oder Papier geben sowohl nach einigen Minuten als auch nach mehreren Tagen in Berührung mit Salpetersäure 168 bis 170 Th. Pyroxylin. PELOUZE (*Compt. rend.* 23, 892; *J. pr. Chem.* 40, 200).

Durch Auflösen von Baumwolle in Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. und Fällen mit Wasser wird Trinitrocellulose erhalten. GLADSTONE (*Chem. Soc. Mem.* 3, 412; *Lieb. Kopp* 1852, 660).

c. *Vorschriften mit Salpeterschwefelsäure.* Man wendet auf 1 Th. Vitriolöl 1 Th. rauchende Salpetersäure (oder mehr, KNOP) an und lässt (wenigstens 3 Minuten, VAN KERCKHOFF u. REUTER) einige Minuten oder länger liegen. KNOP. — Man nimmt auf 1 Maass Vitriolöl 1 Maass rauchende Salpetersäure, PELOUZE, 3 Maass, WALTER CRUM, 2 Maass, RANSOME, 3/5 Maass, MEYNIER (*Compt. rend.* 26, 44). Das Eintauchen der Baumwolle dauert bei GAUDIN einige Secunden, bei MEYNIER und WALTER CRUM eine Stunde. — DE VRIJ erwärmt Baumwolle mit rasch zugemengter Salpetersäure auf 30 bis 35° und fällt die anfangs dicke trübe, nachher klare Lösung mit Vitriolöl.

Collodiumwolle erhält EDWARDS (*J. chim. méd.* 25, 54) mit gleichen Maassen Vitriolöl und Salpetersäure von 1,52 in 1 Minute; HADOW mit 104 Th. Vitriolöl von 1,833 spec. Gew. und 89 Th Salpetersäure von 1,424 spec. Gew. bei 55°.

Sehr concentrirte Säuren geben, ebenso wie zu schwache, keine lösliche Collodiumwolle, dagegen eignen sich folgende Verhältnisse: 13 Th. Vitriolöl von 1,632 spec. Gew., 12 Th. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 spec. Gew. und 1 Th. Baumwolle; oder 45 Th. Vitriolöl von 1,75 spec. Gew., 12 Th. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 spec. Gew. und 1 Th. Baumwolle. Die Baumwolle wird in die auf etwa 5° abgekühlte Säuremischung eingerührt und bleibt im bedeckten Gefäss 24 Stunden bei 5 bis 8° darin. Bei 40—50° genügt einstündiges Einwirken der Säuremischung, doch wird nicht immer eine eben so gute Collodiumwolle erhalten. Durch zu concentrirtes Vitriolöl unlöslich gewordene Collodiumwolle kann durch Behandeln mit dem richtigen Säuregemisch löslich und umgekehrt lösliche Collodiumwolle durch sehr concentrirte Säuren unlöslich gemacht werden. MANN.

HADOW versetzte ein Gemenge von 1 At. Salpetersäurehydrat und 2 At. Vitriolöl mit von 1 bis zu 5 At. steigenden Mengen Wasser und erhielt damit Schiessbaumwolle von veränderlichen Eigenschaften. 100 Th. bei 100° getrockneter Baumwolle wurden in dem Gemenge von 1 At. NO^5,HO, 2 At. SO^3,HO und 1 At. HO nach mehreren Stunden zu 177 Th. im Vacuum über Vitriolöl getrockneter, in Aetherweingeist unlöslicher Schiessbaumwolle, in dem Gemenge derselben Säurehydrate mit 2 At. HO zu 176 Th., mit 3 At. HO zu 171,7 Th. ebenfalls fast unlöslicher Schiessbaumwolle. Die Mischungen mit $3^1/_3$, $3^2/_3$, 4 und 5 At. HO lieferten 166,4, 160,5, 157 und 140 Th. lösliche Producte, ohne dass bei Wiederholung genau dieselben Resultate erhalten wurden. Das Gemenge von 2 At. Vitriolöl, 1 At. Salpetersäurehydrat und 3 At. Wasser gab bei 15° in Aetherweingeist lösliches, bei 55° unlösliches Product, wasserreichere Gemenge erzeugten bei beiden Temperaturen lösliche Producte, aber die bei niedriger Temperatur bereitete Schiessbaumwolle bildete dicke leimähnliche, die bei höherer Temperatur bereitete sehr dickflüssige (?) Lösung. HADOW.

Mit Untersalpetersäure gesättigtes Säuregemisch greift Baumwolle stärker an, aber bildet schwach verpuffendes, in Aetherweingeist lösliches Product, während von Untersalpetersäure befreite Salpeterschwefelsäure viel stark verpuffende Schiessbaumwolle liefert. PAYEN (*Compt. rend.* 24, 86).

c. *Vorschriften mit Salpeter und Vitriolöl.* Die angeführten Vorschriften bezwecken sämmtlich die Darstellung von Collodiumwolle. — MIALHE (*N. J. Pharm.* 24, 263) wendet auf 1 Th. Baumwolle 20 Th. trocknen Sal-

peter und 30 Th. rauchendes Vitriolöl an und lässt 3 Minuten liegen. Ebenso LIVONIUS (*N. J. Pharm.* 16, 122), MAGNES-LAHENS (*N. J. Pharm.* 16, 353), die aber englisches Vitriolöl anwenden und 5 Minuten liegen lassen.

MANN empfiehlt als vortheilhafteste Mischung 20 Th. Salpeter und 31 Th. Vitriolöl von 1,83 bis 1,835 spec. Gew., lässt unter 50° abkühlen und darin 1 Th. Baumwolle 24 Stunden bei 28 bis 30° liegen. Bleibt die Baumwolle 5 bis 6 Tage bei etwa 30° in der Mischung, so gewinnt das Präparat an Güte; bei nur 16 bis 20 Minuten dauernder Einwirkung erhält man ein unvollkommenes Präparat. — Auch mit folgenden Mischungen erhielt er gute Collodiumwolle. 1 Th. Baumwolle auf 10 Theile Salpeter und 33 Th. Vitriolöl von 1,80 spec. Gew.; 1 Th. Baumwolle auf 17 Th. Natronsalpeter und 68 Th. Vitriolöl von 1,79 spec. Gew., oder auf 34 Th. Natronsalpeter und 66 Th. Vitriolöl von 1,80. Bei Anwendung von Natronsalpeter wird die Baumwolle erst nach 24stündigem Stehen der Säuremischung eingetragen und bleibt 5 Tage bei 30° darin.

Bei Anwendung von 2 Th. Salpeter und 3 Th. Vitriolöl wird nur dann lösliche Collodiumwolle erhalten, wenn man die Baumwolle in die durch die Reaction erwärmte Mischung taucht, nicht wenn man vorher erkältete. BÉCHAMP. Hierfür sprechen auch nachstehende Versuche, aber die höhere Temperatur scheint nach MANN's Versuchen bei weniger concentrirtem Vitriolöl durch längere Dauer ersetzbar. KR. Vergl. auch HADOW VII, 617.

1 Unze Baumwolle in ein Gemisch von 16 Unzen getrocknetem Salpeter und 24 Unzen nordhäuser Vitriolöl bei 81° eingetaucht liefert in 1/2 Stunde 127 Proc. Schiessbaumwolle, unlöslich in Aether und wenig explosiv.

Mit englischem Vitriolöl statt des nordhäuser werden bei 56° in 10 Minuten 109, in 1/4 Stunde 102 (bei beständigem Umrühren jedoch 108 Proc. explosive, theilweis lösliche), in 1 Stunde nur 36 Proc. Schiessbaumwolle von denselben Eigenschaften erhalten. Dagegen liefert die VII, 616 angegebene Mischung von 16 Unzen Salpeter, 12 Unzen nordhäuser und 12 Unzen englischem Vitriolöl bei 68 bis 71° in 3 bis 4 Minuten mit 1 Unze Baumwolle 123 Proc. lösliche Collodiumwolle, in 20 bis 25 Minuten ebenfalls aber nur 102 Proc. Durch Behandeln mit dieser Mischung kann auch unlösliche Collodiumwolle löslich gemacht werden (*N. Br. Arch.* 104, 270).

100 Th. Baumwolle geben an Schiessbaumwolle: 154 Th. TESCHEMACHER u. R. PORRET, 169 TESCHEMACHER, 177,9 WALTER CRUM, 150 bis 170 FEHLING, 168 bis 170, schwedisches Papier 175 PELOUZE, 169 HECKER u. SCHMIDT, 176,2 VAN KERCKHOFF u. REUTER, 173 bis 175,2 nach SCHÖNBEIN's Vorschrift, GLADSTONE (*Lieb. Kopp* 1847—1848, 1137), 164,1 RANSOME, 142—175 GLADSTONE, verschieden nach Menge und Concentration der Säuren, 201,5 SOUBRISSEAU.

Eigenschaften. Die aus Baumwolle dargestellte Schiessbaumwolle zeigt die äusserlichen Eigenschaften der Baumwolle unverändert, aber fühlt sich meist etwas härter an. Sie ist geruch- und geschmacklos und neutral gegen feuchtes Lackmuspapier. — Wird beim Reiben stärker electrisch als Katzenfell, knistert, gibt Funken aus und phosphorescirt im Dunkeln. GAIFFE (*Compt. rend.* 24, 88). Unter dem Mikroskop zeigen sich die Fäden der Schiessbaumwolle im polarisirten Lichte sehr wenig hell und kaum farbenspielend, während die Fäden gewöhnlicher Baumwolle bei dunkelstem Lichte hell und schön farbenspielend erscheinen. KINDT (*Pogg.* 70, 168).

Berechnungen

a nach $C^{24}H^{16}X^4O^{20}$			b nach $C^{24}H^{15}X^5O^{20}$			c nach $C^{24}H^{14}X^6O^{20}$			d nach $C^{24}H^{17}O^{17},5NO^5$.		
24 C	144	28,57	24 C	144	24,23	24 C	144	24,24	24 C	144	25,39
16 H	16	3,17	15 H	15	2,73	14 H	14	2,35	17 H	17	2,99
4 N	56	11,11	5 N	70	12,75	6 N	84	14,14	5 N	70	12,34
36 O	288	57,15	40 O	320	58,29	44 O	352	59,27	42 O	336	59,28
	504	100,00		549	100,00		594	100,00		567	100,00

	Schönbein u. Böttger.	Domonte u. Ménard. a.	Domonte u. Ménard. b.	van Kerckhoff u. Reuter.	Hecker u. Schmidt.
C	27,43	28,5	23,38	24,59 bis 25,03	24,78 bis 26,06
H	3,54	3,5	2,92	2,49 „ 2,59	2,68 „ 2,94
N	14,26	11,6	11,36	13,84 „ 14,33	12,26 „ 13,50
O	54,77	56,4	62,34	58,14 „ 58,70	59,22 „ 59,77
	100,00	100,0	100,00		

	Ransome.	Walter Crum.	Pelouze.	Gladstone.
C	26,16	24,69	25,2 bis 25,8	26,1 bis 27,9
H	3,14	2,48	2,9 „ 2,3	3,22 „ 3,33
N	10,20	13,80	12,6 „ 13,0	12,75
O	60,36	59,03	59,3 „ 58,9	
	100,00	100,00		

	Roser u. Krauss.	Porret u. Teschem.	Peligot.
C	25,9 bis 26,7	22,77	22,17
H	3,7 „ 4,1	2,22	2,80
N	9,3 „ 11,0	17,84	
O		54,87	

Schönbein u. Böttger untersuchten in Essigäther gelöst gewesene, Fl. Domonte u. Ménard a in Aetherweingeist unlösliche, b darin lösliche Schiessbaumwolle. Roser u. Krauss analysirten lufttrockene, Kerckhoff u. Reuter im Vacuum, Pelouze bei 40—55°, Schmidt u. Hecker bei 90—100° getrocknete Schiessbaumwolle.

Die Formeln a, b und c stellen die Schiessbaumwolle dar als Cellulose, die unter Aufnahme von 3, 4 oder 5 At. Salpetersäure und Austritt von ebenso viel At. Wasser entstanden ist. Sieht man, um die Formeln vergleichbar zu machen, vorläufig davon ab, ob die Autoren in der Schiessbaumwolle 12 oder 24 At. C, und NO^4 oder NO^5 als näheren Bestandtheil annehmen, so gestalten sich die übrigen von ihnen aufgestellten Formeln folgendermaassen: $C^{24}H^{18}X^6O^{24}$ Peligot; $C^{24}H^{16}X^5O^{21}$ Schmidt u. Hecker; $C^{24}H^{13}X^6O^{19}$ van Kerckhoff u. Reuter; $C^{24}H^{16}X^8O^{24}$ Porret u. Teschemacher; $C^{24}H^{17}X^5O^{22}$ Pelouze. Die Formel a wurde von Gerhardt (*Traité* 2, 504) für das von Domonte u. Ménard untersuchte Product, die Formel b von Gladstone, c von Walter Crum aufgestellt; nach letzterer sind nach Gerhardt die von Gladstone, Pelouze, Schmidt u. Hecker und van Kerckhoff u. Reuter untersuchten Producte zusammengesetzt. Die bereits von Pelouze gegebene Formel d nimmt auch Béchamp an, er erhielt im Mittel aus Schiessbaumwolle 56,77 Proc. Baumwolle (Rechnung 57,14 Proc.). Vergl. auch VII, 620.

Fehling gibt die Formel $C^{24}H^{20}O^{20}, 4NO^5$, die also voraussetzt, dass die Bildung der Schiessbaumwolle unter Austritt von Wasser nur aus der Salpeter-

säure stattfinde, wenigstens für das von ROSER u. KRAUSS untersuchte Product. Gegen dieselbe spricht die in Folge der Bildung von Schiessbaumwolle rasch eintretende Verdünnung der gebrauchten Säuren. SCHÖNBEIN u. BÖTTGER's Formel $C^9H^6N^2O^{13}$ ist nicht annehmbar, da kein zweites kohlehaltiges Product auftritt, ebenso wenig die von RANSOME $C^{12}H^8O^{10}$, $2NO^5$, die Austritt von Wasserstoff annimmt. PETTENKOFER's Formel $C^{12}H^7O^{18}$, NO^5 ist auf eine unrichtige Stickstoffbestimmung gegründet. PORRET's abenteuerliche Ansicht vergl. *Phil. Mag.* 30, 273; *J. pr. Chem.* 41, 208.

DOMONTE u. MÉNARD geben dem in Aetherweingeist löslichen Theil der Schiessbaumwolle die Formel $C^{24}H^{18}X^6O^{24}$, dem unlöslichen Theil die Formel $C^{24}H^{16}X^4O^{20}$, letzteres ist ihr *Ligneux quadrinitrique*, erstere ihre *Glucose sexnitrique*. GAUDIN unterscheidet ersteren Theil als *Etherziline* (*Compt. rend.* 23, 1099).

Nach HADOW entstehen beim Eintragen von Baumwolle in Salpeterschwefelsäure meistens 3 verschiedene Verbindungen. a. $C^{12}H^7X^3O^{10}$ oder $C^{36}H^{21}X^9O^{30}$. Wird durch wiederholtes Eintragen in ein Gemenge von 1 At. Salpetersäurehydrat, 2 At. Vitriolöl und 3 At. Wasser zu 181,34 Proc. erhalten (Rechnung 183,3). Ist unlöslich in Aetherweingeist, löslich in Essigäther. Liefert beim Zerlegen mit Hydrothion-Schwefelkalium 54,6 bis 55,2 Proc. Baumwolle (Rechnung 54,54 Proc.) und 44,07 Proc. NO^4, nach Abzug des entsprechenden Wasserstoffes (Rechnung 45,46 Proc.).

b. $C^{36}H^{22}X^8O^{30}$. Wird wie a zu 171,4 Proc. (Rechnung 174 Proc.) erhalten, wenn das Gemenge ½ At. Wasser mehr enthält. Löslich in Aetherweingeist, unlöslich in Essigsäure. Liefert wie a behandelt 57,56 bis 58,34 Proc. Baumwolle (Rechnung 57,45 Proc.).

c. $C^{36}H^{23}X^7O^{30}$. Das zur Darstellung von a dienende Säuregemisch mit noch 1 At. Wasser mehr versetzt, liefert 164 Proc. dieser Verbindung (Rechnung 164,8 Proc.), löslich in Aether und Eisessig, die bei der Zerlegung 60,66 Proc. Baumwolle (Rechnung 60,67 Proc.) ausgibt. HADOW.

Der Stickstoff ist in der Schiessbaumwolle nach der Ansicht der meisten Chemiker als Wasserstoff vertretendes X (Vergl. IV, 66), nach BÉCHAMP (welcher die bereits von PELOUZE, COTTEREAU und WALTER CRUM ausgesprochene Ansicht weiter ausbildete) als Salpetersäure enthalten; nach der ersteren Ansicht ist die Schiessbaumwolle der Nitrobenzoesäure, Nitrofane u. ähnl. Verb., nach der BÉCHAMP's dem Salpetervinester (IV, 766) vergleichbar. Für letztere Ansicht sprechen folgende Zersetzungen. 1. Alkalien und reducirende Körper verwandeln Nitroverbindungen in neue stickstoffhaltige Verbindungen, aber regeneriren aus Schiessbaumwolle die ursprüngliche stickstofffreie Baumwolle, wie aus Salpetervinester Weingeist. BÉCHAMP. — 2. Gegen Eisenvitriol verhält sich Schiessbaumwolle den salpetersauren Salzen, nicht den Nitroverbindungen analog. COTTEREAU (*Compt. rend.* 23, 1157). — 3. Ebenso verhält sich Schiessbaumwolle beim Zerlegen mit Vitriolöl über Quecksilber wie die salpetersauren Salze, indem sie allen Stickstoff als Stickoxydgas entwickelt. WALTER CRUM.

Zersetzungen. 1. Unter gewissen nicht genau bekannten und nicht immer vorhandenen Umständen erleidet Schiessbaumwolle eine *freiwillige Zersetzung*, die entweder mit Entzündung und Explosion verbunden ist oder langsamer ohne diese stattfindet.

Am 17. Juli 1848 zerstörte die ohne bekannte Veranlassung stattfindende Explosion von 1600 Kilogramm Schiessbaumwolle die Fabrik in Bouchet vollständig. Mauern von ½ bis 1 Meter Dicke wurden von oben bis unten eigentlich zerstäubt, und die schwersten Gegenstände auf weite Entfernungen fortgeschleudert. (*Compt. rend.* 28, 345). Aehnliche Explosionen fanden in Dartford in England, in Sachsen und an anderen Orten statt. In einem Magazin in der Nähe von Vincennes, in welches seit Tagen Niemand gekommen war, explodirte Schiessbaumwolle. (*Handwörterb.* 6, 723).

In Fässern an trocknen Orten aufbewahrte Schiessbaumwolle entwickelte nach 3½ und 9 Monaten stechenden Geruch, hielt Ameisensäure und bis

11,5 Proc. Wasser, vielleicht weil durch Waschen mit Wasser nicht alle Schwefelsäure entfernt werden kann, die dann die Zersetzung einleitet. — In Glashaven aufbewahrte Schiessbaumwolle zersetzte sich unter Gasentwicklung, die den Stöpsel fortschleuderte, und liess eine weiche weisse Masse, die noch fortfuhr Stickoxydgas zu entwickeln. MAUREY (*Compt. rend.* 28, 344). — 1847 bereitete Schiessbaumwolle war nach einigem Aufbewahren unter Freiwerden von rothen Dämpfen zu Pulver zerfallen, das dann nach 12 Jahren zum Gummi zerfloss und Kleesäurekrystalle hielt. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 283). — In Schiessbaumwolle verwandeltes Gewebe entwickelte nach 3 Jahren rothe Dämpfe, zeigte sich nach dem Auswaschen weniger entzündlich und hielt nach dem Trocknen bei 110° 31,25 Proc. C, 4,08 H und 7,88 N. KUHLMANN u. WURTZ (*Compt. rend.* 42, 676).

2. Mit Salpetersäure dargestellte Schiessbaumwolle explodirt, wenn sie auf dem Ambos mit dem Hammer *geschlagen* wird, wie Knallquecksilber. OTTO. Mässig starke Hammerschläge auf Schiessbaumwolle geführt, verursachen Knall und Zerstäubung, aber keine Entzündung. SCHÖNBEIN u. BÖTTGER. Beim Zusammenreiben von Schiessbaumwolle mit hartem Natronglas findet keine Entzündung statt, bei anderen Operationen stattfindende Reibung entzündet Schiessbaumwolle nur dann, wenn die Erwärmung bis zur Entzündungstemperatur steigt. SCHÖNBEIN u. BÖTTGER.

3. Wird nur schwierig oder kaum durch den *electrischen Strom* zersetzt; aber bleibt mit Eisessig befeuchtete Schiessbaumwolle in dünnen Schichten zwischen einer Silber- und Zinkplatte, die durch Kupferdrath verbunden sind, 8 Stunden liegen, so scheidet sich auf dem Silber wenig Substanz aus, die nach dem Trocknen weiss und stärkmehlartig erscheint und Lackmus bläut. PORRET.

4. In Berührung mit glimmenden Körpern wird Schiessbaumwolle entzündet und *brennt* blitzschnell ab, wie Schiesspulver. Beim *Erwärmen* für sich findet entweder ebenfalls Entzündung und Verpuffung statt oder bei langsamerem Erwärmen allmählich fortschreitende Zersetzung ohne Entzündung.

Auf der inneren Fläche der Hand mit einem glimmenden Körper berührt verpufft Schiessbaumwolle ohne Schmerz zu verursachen, auf Schiesspulver ohne dieses zu entzünden. KNOP. — Im Oelbade erhitzt entzündet sich Schiessbaumwolle nicht bei 130°, bei 150° in 12 Minuten, bei 170° in ½ Minute, bei 200° in 12 Secunden, augenblicklich bei 230° und lässt keinen Rückstand. SCHÖNBEIN u. BÖTTGER. Im heissen Luftstrome beobachteten Entzündung der Schiessbaumwolle bei 25 bis 30°, PAYEN, 70 bis 80°, PIOBERT; beim Erhitzen an der Luft bei 175 bis 180°, PELOUZE, 188° GLADSTONE. Aus gekämmter Baumwolle dargestellte Schiessbaumwolle entzündet sich erst über 200°. PAYEN.

Wird Schiessbaumwolle auf den Boden eines bis 200° C erhitzten Röhrchens gebracht, dessen Temperatur allmählich sinkt, so verpufft sie noch bei 138°, nicht mehr bei niedrigeren Temperaturen. Aber erhitzt man so rasch, dass die Temperatur um 12,5° in der Minute steigt, so verpufft sie zuweilen schon bei 62,5°, meistens bei 95° innerhalb 2 bis 5 Minuten. MARX (*Pogg.* 78, 100).

Bei langsamem Erhitzen entwickelt Schiessbaumwolle bei 100° Geruch nach salpetriger Säure, verliert zwischen 100 und 110° in einer Stunde 10 Proc. an Gewicht, wird gelb und zerreiblich und entzündet sich dann bisweilen plötzlich. PELOUZE. In Glasröhren eingeschlossene Schiessbaumwolle entzündet sich bei 132° bei raschem Erhitzen im Oelbade, bei langsamem Erhitzen noch nicht bei 180° bis 200°. VAN KERCKHOFF. Findet das Erhitzen der Schiessbaumwolle langsam und so statt, dass die Temperatur um

6,25° in der Minute steigt, so entwickelt sie von 69° an saure Dämpfe, verpufft dann viel schwächer beim Anzünden, bei 150° kaum noch und wird bei 137° in einer Stunde gelblich-braun, endlich dunkler und in ein schwarzes Gewebe verwandelt, das in der Flamme nicht mehr explodirt. Marx. Aehnliche Resultate erhielten Piobert und van Kerckhoff bei langsamem Erhitzen.

Die bei der Verpuffung der Schiessbaumwolle auftretenden Gase bestehen aus Stickgas, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Wasserdampf, salpetriger Säure oder Stickoxydgas, Kohlenwasserstoffen, Ammoniak-, Hydrocyan- oder Cyangas; einzelne dieser Gase werden vielleicht nur unter besonderen Umständen gebildet.

1 Gramm der mit Salpeterschwefelsäure dargestellten Schiessbaumwolle lieferte beim Verpuffen im Vacuum des Barometers 588 Cubicc. Gas bei 0° und 760 Mm. Druck, die in 100 Th. 4,0 Proc. Stickgas, 17,2 Stickoxydgas, 37,6 Kohlenoxyd, 20,8 Kohlensäure, 4,6 Kohlenwasserstoffe und 15,8 Wasserdampf enthielten. Schmidt u. Hecker. Porret u. Teschemacher erhielten von 1 Gr. 483 Cc. Gase, in 100 Th. bestehend aus 7,14 Stickgas, 35,72 Stickoxydgas, 35,72 Kohlenoxyd, 14,28 Kohlensäure und 7,14 Proc. Cyangas. Fordos u. Gelis (*Compt. rend.* 23, 982) fanden immer Cyan, oder Hydrocyan, mochte die Verpuffung langsam oder momentan stattfinden, aber nur wenig Ammoniak. — Die Triebkraft der in Geschützen oder Minen verpuffenden Schiessbaumwolle ist $1^2/_3$ bis 6 Mal grösser als die des Schiesspulvers, aber erstere verpufft zu momentan, macht nach kurzem Gebrauche die Geschütze unbrauchbar und zersprengt sie häufig.

5. Wird Schiessbaumwolle mit mässig heissem *Wasserdampf* angefeuchtet auf 100° erhitzt, so entwickelt sie bald mehr, bald weniger Salpetersäuredampf, darauf Untersalpetersäuredampf, hat, wenn keine gefärbten Dämpfe mehr auftreten, 24,2 bis 29,3 Proc. an Gewicht verloren und ist in Typhoxylin oder ähnliche Verbindungen verwandelt, die durch Aufnahme von Wasser und Austritt von Salpetersäure (oder Untersalpetersäure) aus der Schiessbaumwolle entstehen. van Kerckhoff u. Reuter. Entwickeln sich die rothen Dämpfe zu rasch, so kann Verpuffung erfolgen.

a. $C^{24}N^2H^{16}O^{30}$. van Kerckhoff u. Reuter's *Typhoxylin*. — Beträgt der Verlust der Schiessbaumwolle gegen 27 Proc., so hält der Rückstand nach dem Trocknen im Vacuum im Mittel 33,49 Proc. C, 3,91 H und 6,66 N (Rechnung 33,64 C, 3,73 H, 6,54 N) und ist also durch Zutritt von 3 At. Wasser und Austritt von 4 At. Untersalpetersäure entstanden. $C^{24}N^6H^{13}O^{43} + 3HO = C^{24}N^2H^{16}O^{30} + 4NO^4$. Dieses Typhoxylin, vom Aussehen der Schiessbaumwolle, ist äusserst zerreiblich, rein weiss, bräunt sich bei 150°, stärker bei 170° und verpufft bei raschem Erhitzen unter Freiwerden von Stickoxydgas und brennbaren Dämpfen. Es löst sich nicht in kalter, langsam in kochender Salpetersäure, leicht in kaltem Vitriolöl und entwickelt damit beim Erwärmen Gas. Es wird durch kalte Kalilauge mit gelbbrauner Farbe gelöst, durch Ammoniak und Barytwasser hellbraun gefärbt, in der kalischen Lösung erzeugt Bleizucker einen Niederschlag. Es wird durch Aether oder Essigäther nur unvollständig gelöst.

b. $C^{24}N^2H^{17}O^{31}$. Beträgt der Verlust der Schiessbaumwolle 24,2 bis 24,9 Proc. (Rechnung 25,3 Proc.), so hält der Rückstand im Mittel 32,87 Proc. C, 3,92 H (Rechnung 32,95 Proc. C, 3,88 H), und ist also durch Zutritt von 4 At. Wasser und Austritt von 4 At. Untersalpetersäure aus Schiessbaumwolle entstanden.

c. $C^{24}N^2H^{17}O^{27}$ und d. $C^{24}N^2H^{18}O^{28}$. Erstere Verbindung bleibt im Rückstande, wenn der Verlust der Schiessbaumwolle etwa 30 Proc. beträgt (Rechnung 30,8 Proc.) und hält 35,78 Proc. C und 4,68 H (Rechnung 35,55 C,

4,20 H); letztere hält im Mittel 34,61 Proc. C und 4,30 H (Rechnung 34,78 C, 4,34 H). Sie entstehen durch Zutritt von 4 und 5 At. Wasser und Austritt von 4 At. Salpetersäure aus Schiessbaumwolle. VAN KERCKHOFF u. REUTER.

6. Befeuchtet man Schiessbaumwolle mit *Zweifach-Iodkalium*, dann mit einem Gemenge von 1 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser, so wird sie nach einigem Stehen gelb, während unveränderte Baumwolle blau gefärbt wird. KINDT (*Pogg.* 70, 168).

7. Löst sich bei 80 bis 90° in concentrirter *Salpetersäure* und wird durch Vitriolöl fast vollständig in weissen amorphen Flokken, übrigens unverändert; durch Wasser in bitteren weissen Flokken gefällt, die sich in Weingeist und vielem Wasser lösen, langsamer als Schiessbaumwolle verbrennen und Kohle lassen. DE VRIJ (*Compt. rend.* 24, 19).

Erwärmt man Schiessbaumwolle mit 20 Th. Salpetersäure von 1,45 spec. Gew., so fällt Wasser aus der zwischen 38 und 67° erfolgenden Lösung structurlose Schiessbaumwolle; beim Erhitzen auf 113° entwickelt die Lösung reichliche rothe Dämpfe und gibt beim Neutralisiren mit reinem und 2fach-kohlensaurem Kali weissgrauen Niederschlag. PORRET.

8. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* schwieriger als Baumwolle, leichter in Vitriolöl von 1,5 bis 1,7 spec. Gew. Die Lösung entwickelt bei 100° Kohlensäure und Salpetergas und färbt sich erst bei stärkerem Erhitzen, VAN KERCKHOFF u. REUTER, auch nicht beim Kochen, GLADSTONE, braun. Die Lösung von Baumwolle in Vitriolöl färbt sich schon bei 90° braun ohne Gasentwicklung.

Doppelt gewässerte Schwefelsäure löst Schiessbaumwolle nicht und erwärmt sich nicht damit, aber entwickelt bald Geruch nach Salpetersäure. Die nach 24 Stunden gefällte und vom Niedergefallenen abfiltrirte Lösung lässt beim Destilliren Salpetersäure übergehen, der sich erst bei starker Concentration rothe Dämpfe beimengen. BÉCHAMP (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 358).

9. Löst sich in heisser *Salzsäure* unter Zersetzung. BÉCHAMP. — 10. Wird durch feuchte *schweflige Säure* auch beim Erwärmen nicht zersetzt. BÉCHAMP. — 11. Verändert sich nicht beim Einleiten von *Hydrothion* in ihre Lösung in Aetherweingeist. BÉCHAMP.

12. Mit Wasser befeuchtete oder in Aetherweingeist gelöste Schiessbaumwolle wird durch Einleiten von *Ammoniakgas* in salpetersaures Ammoniak und Tetranitrocellulose zerlegt. BÉCHAMP. Wirkt überschüssiges Ammoniak auf mit Wasser befeuchtete Schiessbaumwolle in der Wärme, so wird structurlose braune Masse gebildet. BÉCHAMP.

13. Beim Erhitzen mit wässrigem *Hydrothion-Ammoniak* wird Schiessbaumwolle zersetzt und explodirt nach dem Waschen und Trocknen nicht mehr beim Erhitzen. PETTENKOFER. MARX. Leitet man in die Lösung der Schiessbaumwolle in Aetherweingeist Ammoniak, bis sie dünnflüssig geworden, dann Hydrothion, so entsteht ein gelber schwefelhaltiger Niederschlag, der sich nicht in Weingeist von 90 Proc. und theilweis in Wasser löst. BÉCHAMP.

14. Mässig concentrirte *Kali-* oder *Natronlauge* lösen Schiessbaumwolle langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 60 bis 80° unter Bildung von salpetersauren Salzen.

a. Wird die Lösung filtrirt, bevor alle Schiessbaumwolle gelöst ist, und mit verdünnter Säure gefällt, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, vielleicht Tetra- und Trinitrocellulose haltend, der nach dem Trocknen noch abbrennt, aber viel Kohle lässt und sich in kochendem Weingeist und kaltem ätherhaltigen Weingeist löst. Die Lösung kann ohne Trübung mit ziemlich viel Wasser verdünnt werden und erzeugt mit ammoniakalischem Bleizucker voluminösen Niederschlag. BÉCHAMP.

b. Bei längerem Erwärmen auf 50 bis 60° bräunt sich die alkalische Lösung der Schiessbaumwolle und wird nicht mehr durch Säuren gefällt. Die etwas vor diesem Zeitpuncte mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte Lösung lässt beim Eindampfen ein Gemenge von salpetersaurem, salpetrigsaurem, schwefelsaurem Kali und Zucker, welcher letztere sich bei weiterer Einwirkung des Alkali's in Glucin- und Apoglucinsäure verwandelt. BÉCHAMP.

c. Vermischt man die ätherweingeistige Lösung der Schiessbaumwolle mit so viel weingeistigem Kali, als zum Neutralisiren aller Salpetersäure nöthig ist, so erstarrt sie zur Gallerte und scheidet auf Zusatz von wenig Wasser pechartige Masse aus, während im überstehenden Aetherweingeist kaum organische Substanz gelöst bleibt. Die pechartige kalihaltige Masse in Wasser gelöst, lässt auf Zusatz von Essigsäure Trinitrocellulose als Gallerte fallen. $C^{24}H^{17}O^{17}, 5NO^5 + 2KO,HO = C^{24}H^{17}O^{17}, 3NO^5 + 2\ KO,NO^5 + 2HO$. BÉCHAMP.

Nach VAN KERCKHOFF (*J. pr. Chem.* 40, 284) löst überschüssige mässig concentrirte Kalilauge Schiessbaumwolle bei längerem Stehen in der Kälte unter anderen Zersetzungserscheinungen, als wenn mit geringerem Kaliüberschuss erwärmt wird. Die alkalische Lösung hält salpetrigsaures und wenig kohlensaures Kali und gibt nach dem Uebersättigen mit Essigsäure auf Zusatz von Bleizucker schwach gelben, dann noch auf Zusatz von Bleiessig einen zweiten Niederschlag. Ersterer Niederschlag hatte ein Mal die Zusammensetzung des citronensauren Bleioxyds, aber lieferte ein anderes Mal mit Hydrothion zerlegt eine Säure von der Zusammensetzung der Tartrelsäure (V, 436). Der durch Bleiessig erzeugte Niederschlag war $C^{12}H^6O^{15}$, 7PbO, also wohl tartersaures Bleioxyd. VAN KERCKHOFF. HADOW bemerkte beim Erwärmen von Schiessbaumwolle mit Kalilauge Entwicklung von Ammoniak, in der Kälte bildet sich langsam ohne Gasentwicklung braune Lösung, die Silbersalze reducirt, Oxalsäure, salpetrige und Salpetersäure und eine eigenthümliche Säure, HADOW's Pyroxylinsäure hält, welche letztere theilweis mit Zuckersäure übereinkommt. — Die alkalische Lösung der Schiessbaumwolle schlägt aus ammoniakalischer Silberlösung Silber als Spiegel auf die Gefässwandungen nieder. VOHL (*Dingl.* 112, 237).

15. Durch weingeistiges *Hydrothion-Schwefelkalium* wird Schiessbaumwolle in 24 Stunden völlig in Baumwolle verwandelt. HADOW. Vergl. VII. 620.

16. Concentrirtes überschüssiges *Einfach-Chloreisen* entwickelt aus Schiessbaumwolle langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen Stickoxydgas und verwandelt sie in gewöhnliche Baumwolle. Ebenso wirkt essigsaures Eisenoxydul, welches aber den Stickstoff der Schiessbaumwolle in Ammoniak überführt. BÉCHAMP. Die regenerirte Baumwolle besitzt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der ursprünglichen und lässt sich aufs Neue in Schiessbaumwolle verwandeln, dann nochmals reduciren. Vergl. auch VII, 619 unten. BÉCHAMP.

17. In Berührung mit *Vitriolöl* und metallischem Quecksilber entwickelt Schiessbaumwolle allen Stickstoff als Stickoxydgas. WALTER CRUM.

18. Wird durch kochendes wässriges *übermangansaures* Kali unter Salpeterbildung zerlegt. CLOEZ u. BUIGNET (*Compt. rend.* 47, 172; *J. pr. Chem.* 76, 501).

19. Mit *gemeinem Campher, fetten Oelen, Wachs* und *Harzen* bildet Schiessbaumwolle beim Erhitzen eine dunkelbraune Lösung, die salpetrige Säure entwickelt. HARTIG (*Untersuchungen über Schiessbaumwolle*, Braunschweig 1847).

Verbindungen. Schiessbaumwolle löst sich nicht in *Wasser* und wird durch längeres Kochen mit viel Wasser nicht verändert. PELOUZE. 5 Wochen unter Wasser aufbewahrt zeigt sie sich nach dem Trocknen unverändert. DE VRIJ (Zersetzung beim Erhitzen mit Wasserdämpfen. VII, 622).

Sie verschluckt *Fluorborongas* ohne Veränderung der Farbe und ohne ihre Entzündlichkeit zu verlieren. Ein Gehalt von unzersetzter Baumwolle macht sie beim Zusammentreffen mit Fluorborongas verpuffen. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 58).

Löst sich nicht in wässrigem *Kupferoxydammoniak.* SCHLOSSBERGER (*J. pr. Chem.* 73, 373).

Unlöslich in *Eisessig.* SCHÖNBEIN u. BÖTTGER. DE VRIJ. Die bei gewisser Verdünnung mit Salpeterschwefelsäure erhaltene Schiessbaumwolle löst sich in Eisessig. HADOW (VII, 620). — Bildet mit *Aceton* durchsichtige Gallerte, die durch Wasser gerinnt, mit viel Aceton vollständige Lösung. DE VRIJ. — Unlöslich in *Chloroform.* MAGNES-LAHENS (*N. J. Pharm.* 16, 353). LEPAGE (*J. Chim. méd.* 25, 147).

Löst sich in *Holzgeist,* PLESSY u. SCHÜTZENBERGER (*Mulhous. Soc. Bull.* 25, 187; *Dingl.* 131, 358). — Löst sich nicht in *Weingeist.* Löst sich nach MAGNES-LAHENS etwas in Weingeist von 40°. — Als VOHL (*Ann. Pharm.* 70, 360) mit Salpeterschwefelsäure dargestellte, in Aether unlösliche Schiessbaumwolle mit absolutem Weingeist mehrere Stunden kochte, erlangte die Schiessbaumwolle ihre Löslichkeit in Aether. Dabei hatte der Weingeist eine Substanz aufgenommen, die sich beim Verdunsten in kleinen Krystallkörnern abschied von folgenden Eigenschaften. Sie schmilzt bei 70° zum Oele, das beim Erkalten krystallisch erstarrt, detonirt unter dem Hammer und bei 140 bis 150°, und wird aus ihrer weingeistigen Lösung als zähes Harz wiedererhalten, das beim Erwärmen mit Wasser Weingeist abgibt. Sie löst sich in Aether nur, wenn sie Weingeist aufgenommen hat; nicht mehr, wenn sie aus der weingeistigen Lösung durch viel Wasser gefällt und bis zum völligen Verjagen des Weingeistes mehrere Tage gekocht wird. Sie löst sich in Vitriolöl, durch Wasser fällbar; in kochender sehr concentrirter Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak und reducirt in kalischer Lösung ammoniakalische Silberlösung. Hiernach nimmt VOHL an, dass Weingeist der Schiessbaumwolle eine die Faser umhüllende Substanz entziehe und dadurch den Rest der Schiessbaumwolle in Aether löslich mache.

Schiessbaumwolle löst sich nicht in *Aether.* Sie bildet mit *Aetherweingeist* je nach ihrer Darstellungsweise bald eine zähe dickflüssige, bald eine dünnflüssige Lösung und löst sich in anderen Fällen nicht auf. Vergl. VII, 617.

Die Löslichkeit der Schiessbaumwolle wurde von FL. DOMONTE u. MÉNARD und etwa gleichzeitig von MEYNARD u. BÉGELOW entdeckt. Die ent-

stehende Lösung ist das *Collodium*, sie lässt bei freiwilligem Verdunsten die Schiessbaumwolle als durchscheinende, fest haftende, für Wasser undurchdringbare Haut = *Collodiumhaut* zurück.

Zur Darstellung von Collodium schüttelt SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 14, 263) Schiessbaumwolle mit 16 Th. Aether einige Minuten und fügt 1 Th. Weingeist hinzu, LIVONIUS (*N. J. Pharm.* 16, 122) wendet 22 Th. Aether und 4 Th. Weingeist an, EDWARDS käuflichen Aether von 0,7 bis 0,76 spec. Gew., LASSAIGNE (*J. chim. méd.* 24, 541) 20 Th. Aether und 1 Th. Weingeist von 90 Proc. — Trocknes durchsichtiges und haltbares Collodium erhält BERARD (*Polyt. Centr.* 1858,892) durch längeres Digeriren von Schiessbaumwolle mit warmem Aetherweingeist, Destilliren der durch Absitzen geklärten Lösung und Abdestilliren des Aethers. Der Rückstand zeigt sich in Aetherweingeist völlig löslich und nicht der freiwilligen Zersetzung unterworfen.

Collodiumhaut ist entzündlich, SOUBRISSEAU (*N. J. Pharm.* 14, 47). Der beim Verdunsten des Collodiums bleibende Rückstand stösst beim Trocknen rothe Dämpfe aus, DOMONTE u. MÉNARD, und kann bei etwa 115° unter heftiger Explosion verpuffen. PAYEN (*Compt. rend.* 23, 1088). Aus der Lösung fällt viel Wasser entzündliche Flocken von structurloser Schiessbaumwolle. DOMONTE u. MÉNARD. MAGNES-LAHENS. Der beim Verdunsten des Collodiums bleibende Rückstand löst sich nicht in Wasser, und nicht in wässrigem Kupferoxydammoniak. SCHLOSSBERGER (*J. pr. Chem.* 73, 373). Collodium lässt sich ohne Trübung mit Weingeist oder Aether vermischen, MANN, aber erstarrt mit 1/5 bis 1/4 Chloroform nach einiger Zeit zur Gallerte. LEFAGE (*J. chim. méd.* 25. 147).

Schiessbaumwolle löst sich nicht in Aether, der 1/5 bis 1/4 *Chloroform* hält, nicht in *Salpetrigsäurevinester* und *Chlorvinafer*. Sie bildet mit *Weinschwefelsäure* und *Weinöl* wenig klebende Lösungen. MAGNES-LAHENS.

Löst sich in *Essigformester* und *Essigvinester*. RICHIER. SCHÖNBEIN u. BÖTTGER. PELOUZE. Vergl. VII, 620. Schiessbaumwolle schwillt in Essigvinester zur Gallerte auf, die auf Glasplatten verdunstet weisse structurlose Schiessbaumwolle lässt, beim Behandeln selbst mit schwachem Weingeist Essigvinester verliert und nach dem Trocknen als Pulver zurückbleibt. HARTIG. — Die Lösung klebt nicht. MAGNES-LAHENS. LIVONIUS.

Schiessbaumwolle löst sich nicht in *Terpenthinöl*. MAGNES-LAHENS. Sie lässt sich nicht oder nur unvollkommen färben, aber durch längeres Aufbewahren theilweis zersetzte Schiessbaumwolle, oder durch Eintauchen in Salpeterschwefelsäure unvollkommen umgewandelte Baumwolle nimmt beim Färben lebhaftere Farbentöne an als gemeine Baumwolle. KUHLMANN (*Compt. rend.* 42, 673 und 711).

Tunicin.



$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$.

C. SCHMIDT. (1845) *Zur vergleichenden Physiologie d. wirbellosen Thiere*, Braunschweig 1845, 62; *Ann. Pharm.* 54, 318. — *J. pr. Chem.* 38, 433.

LÖWIG u. KÖLLIKER. *J. pr. Chem.* 37, 439; *Compt. rend.* 22, 38.

DUMAS, EDWARDS, BOUSSINGAULT u. PAYEN. *Compt. rend.* 22, 581; *Ann. Scienc. nat.* 1846, 238.

BERTHELOT. *Compt. rend.* 47, 227; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 149; *Chim. pure* 1, 69; *J. pr. Chem.* 76, 371; *Pharm. Centralbl.* 1858, 675.

Von C. SCHMIDT 1846 entdeckt, von BERTHELOT als Tunicin von Holzfaser unterschieden.

Vorkommen. Vergl. VIII, 473. — In den Ascidien (Tunicaten, LAMARK), im Mantel von *Phallusia mamillaris* und *Frustulia salina*, SCHMIDT, in allen Tunicaten (*Phallusia mamillaris*, *P. intestinalis*, *P. Monachus*, *Cynthia papillata*, *Clavallina lepodiformis*, *Diozoma violacea*, *Botryllus polycyclas*, *Pyrosoma gigantea*, *Salpa maxima* (VIII, 473), nicht in den niederen Thieren wie Polypen, Medusen und Mollusken, LÖWIG u. KÖLLIKER; in den Decken gewisser Tunicaten (*Cynthia papillata*). BERTHELOT.

Darstellung. Man behandelt nach einander die äussere Hülle der Tunicaten mit Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und wässrigen Alkalien, SCHMIDT, oder man kocht sie einige Stunden mit concentrirter Salzsäure, dann mit wässrigem Kali (1,28 spec. Gew.), wäscht sie mit Wasser und trocknet. BERTHELOT.

Eigenschaften. Weiss, durchscheinend, sehr zart, etwas perlglänzend, DUMAS u. C., von der äusseren unveränderten Form der Hüllen. LÖWIG u. KÖLLIKER. Aus *Phallusia mamillaris* dargestelltes Tunicin bildet ein Comglomerat grosser formloser Zellen. SCHMIDT.

			SCHMIDT.		LÖWIG u. KÖLLIKER.		DUMAS u. C.
			Phallusia mamillaris.	*Frustulia salina.*	*Phallusia mamillaris.*	*Cynthia papillata.*	*Phallusia mamillaris.*
24 C	144	44,44	45,38	46,19	43,40	43,20	44,5
20 H	20	6,17	6,47	6,63	5,68	6,16	6,4
20 O	160	49,39	48,15	47,18	51,02	50,64	49,1
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

Ist nach SCHMIDT, LÖWIG u. KÖLLIKER Holzfaser, oder der Holzfaser verwandt; isomer der Holzfaser und dem Chitin analog nach BERTHELOT. — Mit wässrigem Kali, darauf mit Salzsäure behandelte Hüllen enthalten noch 3,2—3,8 Proc. N, aber werden stickstofffrei erhalten, wenn man sie mit 2-procentigem, dann mit 25procentigem wässrigen Kali, endlich mit 1 procentiger Salzsäure behandelt. DUMAS.

Zersetzungen. 1. Verkohlt beim *Erhitzen* im Glasrohr mit Geruch nach verkohlendem Pflanzengewebe unter Beibehaltung seiner Form; verglimmt an der *Luft* erhitzt rasch und vollständig. — 2. Bleibt mit *Wasser* auf 200° erhitzt unverändert. SCHMIDT. — 3. Färbt sich mit *weingeistigem Iod* beim Kochen blassgelb, darauf mit Vitriolöl befeuchtet violett. — Der violetten Färbung folgt eine Lösung des seine Farbe verlierenden Gewebes und es werden viele gelbe, zwischen den Gewebsfasern eingelagert gewesene Körperchen mikroskopisch sichtbar. DUMAS. — 4. Wird bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter *Salpetersäure* nicht zersetzt. SCHMIDT. — 5. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* ohne Färbung. DUMAS u. C. Das mit viel Wasser verdünnte Gemenge enthält nach einstündigem Kochen neben einer nicht bestimmten Substanz Zucker, weshalb die mit Kreide gesättigte filtrirte und concentrirte Lösung tartersaures Kupferoxydkali reducirt, sich mit Kali beim Kochen bräunt und unter Kohlensäure- und Weingeist-Bildung in Berührung mit Hefe gährt. BERTHELOT. — 6. Wird durch trocknes *Fluorborongas* nicht verändert, durch feuchtes verflüssigt und bildet dann mit Wasser eine Lösung, die Spuren Zucker enthält. BERTHELOT. — Unveränderlich durch verdünnte *Säuren* selbst bei wochenlangem Kochen und durch kochende *Kalilauge*. BERTHELOT.

Löst sich langsam in concentr. *Salpetersäure.* Schmidt. — Löst sich schwierig in wässrigem *Kupferoxydammoniak.* Schlossberger (*J. pr. Chem.* 73, 374).

Unlöslich in *Wasser*, *Weingeist*, *Eisessig* und *Aether.* Berthelot.

Glykogen.



$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$.

Cl. Bernard. *Compt. rend.* 41, 461. — *Compt. rend.* 44, 578 und 1325; *J. pr. Chem.* 73, 251; Ausz. *Lieb. Kopp Jahresber.* 1857, 552. — *Compt. rend.* 48, 77, 673 und 884.

Hensen. *Würzb. medic. Verhandl.* 7, 219. — *Arch. für pathol. Anatomie* 9, 214; Ausz. *Lieb. Kopp Jahresber.* 1857, 553.

Sanson. *Compt. rend.* 44, 1159 und 1323; Ausz. *Lieb. Kopp Jahresber.* 1857, 553. — *Compt. rend.* 45, 140 und 343.

Schiff. *N. Zeitschr. für phys. Heilkunde* 1, 263. — *Compt. rend.* 48, 880.

Pelouze. *Compt. rend.* 44, 1321; *J. pr. Chem.* 73, 249; Ausz. *Lieb. Kopp Jahresber.* 1857, 553.

Bonnet. *Compt. rend.* 45, 139 und 573; Ausz. *Lieb. Kopp. Jahresber.* 1857, 554.

Kekulé. *Heidelb. naturw. Verhandl.* 1858, Jan.; *Chem. Centr.* 1858, 300; Ausz. *Lieb. Kopp Jahresber.* 1858, 570.

Poggiale. *N. J. Pharm.* 34, 99; *Lieb. Kopp Jahresber.* 1858, 569.

Pavy. *N. Phil. Mag. J.* 17, 142; *J. pr. Chem.* 77, 354; Ausz. *Chim. pure* 1, 236.

Gorup-Besanez. *Ann. Pharm.* 118, 227.

Es möge gestattet sein, hier die bereits VIII, 74, 385 u. 550 berücksichtigten chemischen Verhältnisse des Glykogens des Zusammenhangs wegen nochmals abzuhandeln. Kr.

Glykogensubstanz. Lebersubstanz. Thierisches Amylum. Matière amylacée glycogéne. — Von Bernard entdeckt und untersucht.

Vorkommen. In der Leber. Bernard. In der Placenta. Bernard (*Compt. rend.* 48, 77 u. 673). — In der Nabelhaut der Vögel. Serres (*Compt. rend.* 48, 86). Bei Pflanzenfressern enthält die Leber in der Regel Glykogen, das sich in anderen Organen, so namentlich im Muskelfleisch von Pferden nur bei reichlicher, stärkmehlreicher Nahrung findet. Poggiale. Vergl. VIII, 385. — Bei Kaninchen beträgt die Menge des Glykogen's 2 Proc. der Leber. Kekulé.

Darstellung. 1. Man trägt die in kleine Stücke zerschnittene Leber des unmittelbar vorher getödteten Thieres in kochendes Wasser, zerreibt und kocht etwa 1 Stunde mit wenig Wasser, seiht durch, presst aus und fällt das Filtrat mit 4—5 Maass Weingeist von 38 bis 40°. Die gelbweissen Flocken werden durch Waschen mit viel Weingeist von Zucker und löslichen Gallenstoffen befreit, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde mit concentrirter Kalilauge gekocht, wodurch unter Ammoniakentwicklung die dem Glykogen beigemengten stickstoffhaltigen Substanzen zerstört werden, und aus der mit wenig Wasser vermischten und filtrirten Lösung durch Vermischen mit 4 bis 5 Maass Weingeist von 38 bis 40° gefällt. Den Niederschlag befreit man von anhängendem Kali durch Waschen mit viel Weingeist, löst ihn in wenig Wasser, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure und fällt wieder mit Weingeist, wo essigsaures Kali gelöst

bleibt und reineres Glykogen niederfällt. BERNARD. So enthält dasselbe leicht noch Kalksalze, die durch öfteres Lösen in starker Essigsäure oder kalter verdünnter Salpetersäure und Fällen des Glykogens mit Weingeist grösstentheils beseitigt werden. KEKULÉ. Vergl. HENSEN VIII, 385.

2. Man fällt den frischen, filtrirten und erkalteten Absud der Leber mit Eisessig, wo fast reines Glykogen niederfällt, während die Albuminstoffe in Lösung bleiben. BERNARD.

3. Wird die Leber mit kaltem Wasser in der Weise ausgespritzt, dass eine Kautschukspritze in die Pfortader eingeführt und durch vorsichtiges Drücken ein Strom kalten Wassers durch die Capillaren getrieben wird, so treten nach einander eine blutrothe, eine hellrosafarbene und eine milchigweisse Flüssigkeit aus, bis bei fortgesetztem Einspritzen Wasser erhalten wird. Man erhitzt die rosarothe und die milchige Flüssigkeit zum Sieden, fällt das Filtrat mit 2 Maass Weingeist von 90°, sammelt die ausgeschiedenen Flokken nach einigen Stunden, wäscht sie mit Weingeist und erhitzt in essigsäurehaltigem Wasser gelöst wieder zum Sieden. Das Filtrat aufs Neue mit Weingeist gefällt, scheidet reichliche Flocken von Glykogen ab, das man von anhängendem Fett mit Aether befreit und im Vacuum trocknet. GORUP-BESANEZ.

Eigenschaften. Weisses, mehlartiges Pulver, auch unter dem Mikroskop ohne eigenthümliche Form. Geruchlos. Schmeckt wie Stärkmehl. Neutral. BERNARD und A.

Berechnung nach PELOUZE.			PELOUZE.	Berechnung nach KEKULÉ.			KEKULÉ. Bei 100°.	GORUP-BESANEZ. Bei 100°.
12 C	72	40,00	39,8	12 C	72	44,44	44,49	44,50
12 H	12	6,66	6,1	10 H	10	6,17	6,49	6,38
12 O	96	53,34	54,1	10 O	80	49,29	49,02	49,12
$C^{12}H^{12}O^{12}$	180	100,00	100,0	$C^{12}H^{10}O^{10}$	162	100,00	100,00	100,00

Verliert bei 100° 1 At. Wasser. PELOUZE. — Vergl. auch VIII, 385, SCHIFF's, und VIII, 550 SANSON's Angaben über die Identität des Glykogens mit Inulin und Dextrin. LOCHNER (*Dissert.* Erlangen 1858) erhielt der Formel $C^{12}H^{12}O^{12},2HO$ entsprechende Zahlen. Der abweichenden Angaben wegen hält GORUP-BESANEZ es für möglich, dass verschiedene Glykogene aus der Leber erhalten werden.

Zersetzungen. 1. Wird durch alle Agentien, die Stärkmehl in Zucker überführen, wie dieses zuerst in einen dem Dextrin entsprechenden Körper, dann in Zucker verwandelt. BERNARD. Der entstehende Zucker ist mit Traubenzucker identisch. BERTHELOT u. LUCA (*Compt. rend.* 49, 213). Die Umwandlung bewirken namentlich: verdünnte Mineralsäuren, Diastas, die im Blut, Speichel, der Leber und der Pankreas enthaltenen Fermente. BERNARD. Kochende verdünnte Schwefelsäure klärt zuerst die wässrige Lösung und erzeugt erst bei fortgesetztem Kochen Zucker. KEKULÉ. — Neutrales wässriges Glykogen wird durch Speichel sogleich in Zucker verwandelt, kaum oder nicht wenn freie Säure, reine oder kohlensaure Alkalien zugegen sind. PAVY. Wird das in einer concentrirten Abkochung von Leber oder Muskelfleisch enthaltene Glykogen mit Speichel erwärmt, so geht es bei nachherigem Zusatz von Hefe in Gäh-

rung über. Poggiale. Ohne diese vorhergehende Behandlung mit Hefe in Berührung gährt Glykogen nicht. Bernard.

2. Durch *Rösten* wird Glykogen in einen dem Dextrin ähnlichen Stoff verwandelt. Bernard. Das so oder nach 1 gebildete Dextrin lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, reducirt Kupferoxydkali nicht, färbt sich mit Iod nicht blau und gährt nicht mit Hefe. Es löst sich klar in Wasser, nicht in starkem Weingeist. Bernard.

3. Liefert beim Behandeln mit *concentrirter Salpetersäure* Xyloïdin, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure. Pelouze. Uebergiesst man bei 100° getrocknetes Glykogen mit conc. Salpetersäure und fällt die nach einigen Augenblicken entstandene Lösung sogleich mit Wasser, so werden 130 Proc. vom Glykogen an Xyloïdin erhalten. Nach einigem Stehen fällt Wasser weniger, nach mehreren Tagen kein Xyloïdin mehr aus der salpetersauren Lösung. Pelouze. — 4. Glykogen reducirt *Kupferoxydkali* nicht. Bernard.

Verbindungen. Glykogen bildet mit *Wasser* eine opalescirende Lösung. Bernard. Kekulé. Bei Abwesenheit von Fermenten erleidet die Lösung beim Stehen keine freiwillige Veränderung. Bernard. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich Glykogen in Häuten ab. Hensen. Die Lösung wird nach Bernard und Lehmann durch *Essigsäure* gefällt, nach Lochner und Gorup-Besanez wird sie nicht dadurch gefällt, nach letzterem klarer.

Färbt sich mit *Iod* violett bis hellbraunroth, selten rein blau, Bernard, violett oder meistens rothbraun. Kekulé.

Wird aus wässriger Lösung durch *Bleiessig* gefällt. Bernard. Nicht nach Hensen.

Löst sich durchaus nicht, Bernard, etwas, Hensen, in *Weingeist*. Wird durch *Thierkohle* aus der wässrigen Lösung gefällt. Bernard.

Dextrin.



$C^{24}H^{20}O^{20}$ oder $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Biot u. Persoz. (1833). *Ann. Chim. Phys.* 52, 72; *Schw.* 66, 169; *Pogg.* 32, 160; *Ann. Pharm.* 6, 209.
Payen u. Persoz. *Ann. Chim. Phys.* 53, 73; *Pogg.* 32, 182: — *Ann. Chim. Phys.* 56, 337.
Payen. *J. chim. méd.* 9, 504, 549, 572. — *Ann. Chim. Phys.* 61, 372; — 65, 225 u. 234. — *N. Ann. Sc. nat. Botan.* 10, 85 u. 170.
Guérin-Varry. *Ann. Chim. Phys.* 60, 68.
Jacquelain. *N. Ann. Chim. Phys.* 8, 255; *J. pr. Chem.* 30, 477.
Béchamp. *Compt. rend.* 51, 256.

Amidine Chevreul; *Gomme amidone, Gomme dextrine* Payen u. Persoz; *Dextrine* Biot. *Stärkegummi, Dextringummi, Leiocom.* — *Dextrin de fécule*, Béchamp, welcher noch ein *Dextrin de ligneux* unterscheidet.

Bereits 1811 erwähnte Vauquelin (*Bull. Pharm.* 3, 54) ein geröstetes Stärkmehl, welches Döbereiner (*Schw.* 8, 207) dann für Gummi, Biot u. Persoz für den Inhalt der Stärkmehlkörner (Chevreul's Amidine) ansahen, Payen u. Persoz als Umwandlungsproduct des in den Stärkmehlkörnern enthaltenen Amidons erkannten. Ist nach Chevreul (1834) identisch mit Couverchel's *Gomme normale*, Caventou's *Amidon modifié*, Guibourt's *Amidon soluble* oder *Amidine.* — Hauptsächlich von Payen untersucht. — Wegen seines Rotationsvermögens nach rechts von Biot u. Persoz Dextrin genannt und vom Gummi unterschieden, aber nach Béchamp (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 461) ist Biot's ursprüngliches Dextrin verschieden von dem jetzt so genannten und einerlei mit Béchamp's löslichem Stärkmehl (VII, 557). Ist nach Samson (VIII, 550) einerlei mit Glykogen.

Vorkommen. Vielleicht in fast allen Pflanzensäften, aber mit Gummi verwechselt, MULDER (*Lehrb. d. phys. Chem.* 232), nicht in den Getreidekörnern. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 368). Im Roggen, Weizen, FÜRSTENBERG (*J. pr. Chem.* 31, 195), wahrscheinlich im *Fucus saccharinus*, WITTING (*J. pr. Chem.* 73, 138); in den echten Kastanien zu 22,8 bis 23,3 Proc. ALBINI (*Wien. Acad. Ber.* 13, 502); im Blut (VIII, 387 u. 550), Muskelsaft (VIII, 387, 550), in der Lunge und Milz (VIII, 387). — Als Umwandlungsproduct des Stärkmehls im Brod, Bier u. a. Nahrungsmitteln.

Bildung. A. *Aus Stärkmehl.* (Vergl. VII, 539 u. f.) 1. Beim Rösten bis gelbbraune Färbung eintritt und Dämpfe entwickelt werden. DÖBEREINER. BOUILLON-LAGRANGE (*Bull. Pharm.* 3, 395). Beim Erhitzen auf 200 bis 210°. PAYEN. Dabei ist die Gegenwart von Wasser unnöthig oder hinderlich, da bei 150° getrocknetes Stärkmehl im Oelbade bei 210° bis 214° in $^1/_2$ Stunde fast nur Dextrin, lufttrocknes aber zugleich lösliches Stärkmehl bildet. MASCHKE (*J. pr. Chem.* 61, 1). — 2. Durch mehrtägiges Erhitzen mit Wasser auf 100° (bei Anwendung von 2, oder 30 bis 40 Maass Wasser jedoch nur spurweis), MASCHKE; durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, MITSCHERLICH (*Pogg.* 55, 221), unter höherem Druck. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 73, 187).

3. Durch Einwirken von Säuren, als kaltem Vitriolöl, PAYEN, verdünnter Schwefelsäure bei 85°, entsteht rascher und bei niedrigerer Temperatur mit starker, als mit sehr schwacher Schwefelsäure und geht bei längerem Sieden der Mischung in Krümelzucker über, BIOT u. PERSOZ, verdünnter Salpetersäure. BIOT u. PERSOZ, PAYEN. Durch Erhitzen mit $^1/_8$ Weinsäure und 5 Th. Wasser im PAPIN'schen Topf eine Stunde auf 125°. PAYEN (*J. Pharm.* 7, 267).

4. Durch Digeriren mit wässrigem Alkali. PAYEN.

5. Durch Einwirken von Diastas bei 60 bis 75°. PAYEN u. PERSOZ. GUÉRIN-VARRY.

6. Beim Einwirken von Sonnenlicht auf Stärkekleister. ST. VICTOR u. CORVISART (*Compt. rend.* 49, 368; *Ann. Pharm.* 113, 112).

Bei 1 bis 3 geht der Bildung des Dextrins die von löslichem Stärkmehl voraus. Vergl. VII, 539 und 557. MASCHKE. BÉCHAMP. Nach 3 und 5 wird neben Dextrin auch Zucker gebildet. MUSCULUS. Vergl. VII, 543 und 547. — Nach DELFFS zeigen das durch Malz, das durch verdünnte Schwefelsäure und das durch Rösten erhaltene Dextrin abweichende Eigenschaften. (*Pogg.* 109, 648).

B. Aus *Cellulose.* Beim Einwirken von Vitriolöl. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 12, 172). — Das so erhaltene *Dextrin de ligneux* besitzt die meisten Eigenschaften des *Dextrin de fécule*, aber ein anderes Rotationsvermögen und bildet ein *Dextrin nitrique ligneux* verschieden von Binitrodextrin. BÉCHAMP. — Nach MULDER wird das Dextrin der Pflanzensäfte aus Cellulose unter dem Einflufs von Diastas oder einer ähnlichen Substanz gebildet, und geht weiter in Stärkmehl und Zucker über.

Darstellung. 1. Man erhitzt Stärkmehl im flachen Kessel mit doppeltem Boden, dessen Zwischenraum mit heissem Oel gefüllt ist, unter stetem Umrühren auf 150—160°, bis es sich gelb zu färben beginnt und in Wasser löslich ist. (*Leiocom* des Handels). — Zur Reinigung wäscht man wiederholt mit kaltem und heissem Weingeist von 0,843 spec. Gew., löst in Wasser von 90°, fällt die filtrirte Lösung mit Weingeist, löst den entstandenen Niederschlag wieder in heissem Wasser und verdampft das Filtrat zur Trockne.

Payen. — 2. Man lässt auf Stärkmehl 1/4 Th. Vitriolöl und 2,8 Th. Wasser einwirken, indem man die mit einem Theil des Wassers gemischte Säure allmählich zu dem mit dem übrigen Wasser angerührten Stärkmehl giesst und die Temperatur des Gemenges einige Zeit auf 90° erhält. Aus der geklärten Lösung wird das Dextrin durch Vermischen mit Weingeist gefällt. Biot u. Persoz. — Ist nur dadurch von etwa gleichzeitig gebildetem, beigemengten Zucker zu reinigen, dass man es wenigstens zehnmal in Wasser löst, und aus der Lösung jedesmal mit nicht überschüssigem Weingeist fällt. Payen. — Die beim Kochen des Stärkmehls mit Säure eben klar gewordene Lösung enthält nur wenig Dextrin, aber viel lösliches Stärkmehl. Maschke (*J. pr. Chem.* 61, 1). — Hofmann (*Dingl.* 149, 320; *Chem. Centr.* 1859, 509; *N. Br. Arch.* 98, 110) setzt Getreide mit 1,5 Th. Wasser und 0,01—0,02 Th. Vitriolöl in einen dampfdicht verschliessbaren Maischbottich 2—3 Stunden bei 107—149° Hochdruckdampf aus, sättigt die abgegossene Flüssigkeit mit Kreide und verdunstet nach dem Absitzen und Abgiessen vom Bodensatz zur Trockne. — 3. Man durchfeuchtet Stärkmehl mit 0,002 Th. Salpetersäure und dem nöthigen Wasser, formt daraus Kuchen, zerbröckelt diese nach dem Austrocknen an freier Luft, setzt sie in dünnen Schichten ausgebreitet in einer mit Luftheizung versehenen Kammer einer allmählich auf 80° steigenden Temperatur aus und trocknet schliesslich bei 110°. Payen. — 4. Man digerirt Stärkmehl mit 5procentiger Kali- oder Natronlauge 12 Stunden lang bei 50—60°, neutralisirt die geklärte Lösung mit Essigsäure und fällt sie mit Weingeist. Reinigung wie nach 2. Payen.

5. Man erwärmt 5 Th. geschrotenes Gerstenmalz und 400 Th. Wasser von 25—30° langsam auf 60°, setzt 100 Th. Stärkmehl hinzu und erhält unter fortwährendem Umrühren der Mischung die Temperatur etwa 1/2 Stunde lang, oder so lange auf 65—75°, bis die anfangs milchige Flüssigkeit klar und dünnflüssig geworden ist; dann steigert man die Temperatur schnell auf 95—100°, um die Wirksamkeit des Diastas aufzuheben, filtrirt die erkältete, durch Absitzen bereits geklärte Flüssigkeit, verdampft sie unter Abschöpfen des sich bildenden Schaums bei 110° zum Syrup und trocknet diesen, der beim Erkalten zur Gallerte gesteht, in dünnen Schichten im Luftstrome einer Trockenkammer. Zur Reinigung fällt man die concentrirte wässrige Lösung mit Weingeist, entzieht dem aus Dextrin und etwas Stärkmehl bestehenden Niederschlage ersteres durch kaltes Wasser und fällt wieder mit Weingeist. Payen u. Persoz. — Auch kann man geschrotenes Gerstenmalz in 7 Th. Wasser vertheilt unter Umrühren im Wasserbade allmählich auf 65°, dann 25 Minuten lang auf 75° erhitzen, 1/10 Beinkohle zusetzen und in das im Wasserbade auf 60° erwärmte Filtrat Stärkmehl wie oben eintragen, wo sehr weisses Dextrin erhalten wird.

Um Dextrinsyrup zu gewinnen verwendet man die doppelte Menge Malz wie oben angegeben und digerirt die Mischung länger bei 65—75°, bis sie durch Jod nicht mehr gebläut wird. Payen. Man fällt den erhaltenen Dextrinsyrup noch mit Weingeist von 95 Proc., filtrirt, löst den Rückstand in 8 Th. Wasser von 75°, schüttelt die Lösung 1/4 Stunde mit Beinkohle und verdampft das Filtrat im Vacuum. Guérin-Varry. — Man digerirt Stärkmehl mit 0,02 Th. Diastas und 5 Th. Wasser bei 70—75°, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr mit Iod bläut, filtrirt, dampft ein, befreit den Rückstand durch

Ausziehen mit 85procentigem Weingeist vom Zucker, löst ihn darauf in 30 bis 35-procentigem Weingeist und verdampft die von ungelöst gebliebenem Stärkmehl abfiltrirte Lösung. PAYEN u. PERSOZ.

Eigenschaften. Feste, spröde, farblose oder wenig gefärbte, durchsichtige, gummiartige Masse, zum weissen, zwischen den Fingern nicht knirschenden Pulver zerreiblich. PAYEN. (*J. chim. méd.* 21, 427). — Spec. Gew. 1,52. PAYEN. — Geschmacklos (schmeckt süsslich schleimig, BOUILLON-LAGRANGE) PAYEN, GUÉRIN-VARRY, geruchlos. Unveränderlich an trockner Luft und bei 100°. GUÉRIN-VARRY. — Spec. Rotationsvermögen [α] = 138°,7 rechts; = 176°. BÉCHAMP. Rotationsvermögen des *Dextrin de ligneux* [α] = 88°,9 links. BÉCHAMP. — Neutral.

	Im Vacuum.		PAYEN u. PELIGOT.	PAYEN.				
				a.	b.	c.	d.	e.
24 C	144	44,44	43,31	42,54	43,63	43,64	43,27	44,18
20 H	20	6,17	6,60	6,22	6,00	6,27	6,11	6,00
20 O	160	49,39	50,09	51,24	50,37	50,09	50,62	49,82
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a bei 80°, die übrigen Producte bei 100° im Vacuum. PAYEN.

a und b nach 1 dargestellt; c aus käuflichem Dextrin nach 1 gereinigt, d mittelst kalten Vitriolöls aus Stärkmehl, e nach 4 dargestellt. —

Zersetzungen. 1. Dextrin wird beim *Erhitzen* auf 120—130° blassgelb, nimmt unter Wasserverlust den Geschmack gerösteten Brodes an, bei ½ stündigem Erhitzen auf 145—150° unter fortwährendem Wasserverlust dunkler gelb, bei 1 stündigem Erhitzen auf 195—200° röthlich, ohne zu schmelzen und undurchsichtig zu werden, beginnt bei 225° zu schmelzen, bläht sich bei 235° stark auf, wird gelbbraun, und liefert Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und andere Producte. GUERIN-VARRY. — 2. *Brennt* auf glühende Kohlen geworfen wie Gummi. BOUILLON-LAGRANGE. — 3. Gibt mit *Salpetersäure* behandelt Kleesäure, BOUILLON-LAGRANGE, FÜRSTENBERG, keine Schleimsäure, GUERIN-VARRY, wahrscheinlich auch Zuckersäure. GERHARDT (*Traité* 2, 493). — Bildet mit *Salpeterschwefelsäure* Binitrodextrin. BÉCHAMP. — 4. Schwärzt sich mit *Vitriolöl*, Essigsäure entwickelnd, BOUILLON-LAGRANGE; bildet mit 4 Th. Wasser und 0,01 Vitriolöl gekocht Krümelzucker. PAYEN u. PERSOZ. — Wird beim Kochen mit allen verdünnten Säuren in Zucker verwandelt. BIOT u. PERSOZ. — 5. Wird durch *Salzsäure* nicht verändert. BOUILLON-LAGRANGE. — 6. Bildet mit *Eisessig* oder *Buttersäure* 50—60 Stunden auf 100° erhitzt unter Wasserverlust wenig einer der Essigsäure- oder Buttersäure-Glucose entsprechenden oder mit ihr identischen Verbindung. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 60, 98). — 7. Liefert mit wässrigem zweifach-kohlensauren Kali und *Iod* beim Erwärmen Iodoform. MILLON (*Compt. rend.* 21, 828; *J. pr. Chem.* 37, 53). — 8. Wird durch wässriges *übermangansaures Kali* nicht verändert. E. MONIER (*Compt. rend.* 46, 425; *J. pr. Chem.* 73, 479). — 9. Verhält sich beim Erhitzen mit conc. *Aetzammoniak* auf 150°

im zugeschmolzenen Rohr wie Stärkmehl (VII, 545), aber die nach 7tägiger Behandlung gewonnene Substanz hält 11,5 Proc. Stickstoff. SCHÜTZENBERGER. (*Krit. Zeit.* 4, 66). — 10. Färbt *wässriges Kupferoxydkali* blau, reducirt daraus erst beim Erhitzen auf 85° langsam Kupferoxydul, TROMMER (*Ann. Pharm.* 39, 360), DELFFS, auch nicht beim Erhitzen. FÜRSTENBERG (*J. pr. Chem.* 31, 195). — 11. Entwickelt mit *Chinabasen* erhitzt rothe, zu rother Flüssigkeit sich verdichtende Dämpfe. BATKA (*Chem. Centr.* 1859, 865). — 12. Geht mit Wasser und *Bierhefe* in Berührung nicht in Gährung über, BIOT u. PERSOZ, GUERIN-VARRY, PAYEN; mit Wasser und *Kalbsmagen* bei 40° in Berührung in Milchsäure oder eine Modification derselben. FREMY (*J. Pharm.* 25, 299). Wird durch Wasser und *Diastas* bei 60—70° allmählich in Zucker verwandelt. PAYEN u. PERSOZ, jedoch nur theilweis. GUÉRIN-VARRY. Vergl. VII, 548 unten, MUSCULUS' Angaben.

Verbindungen. Mit Wasser. — Dextrin verschluckt an feuchter Luft 4 At. Wasser, von denen es im Vacuum 2 At. bei 15°, den Rest bei 100—140° abgibt. PAYEN.

Es zerfliesst in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft zum Syrup und löst sich leicht in Wasser. BIOT u. PERSOZ. Die Lösung ist klar und schleimig, BOUILLON, klebrig, BIOT u. PERSOZ, und wird durch Weingeist gefällt. GUÉRIN-VARRY. Rotationsverm. vergl. oben.

Wässriges Dextrin erhält beim Aufbewahren sein Rotationsvermögen unverändert, BIOT u. PERSOZ, aber vermindert es beim Erhitzen. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 23, 43), — Es scheidet beim Aufbewahren, auch bei Luftabschluss, pulverförmiges, modificirtes Dextrin ab, BIOT u. PRRSOZ, beim Gefrieren ein beim Aufthauen sich wieder lösendes Pulver. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 73, 187). Wässriges Dextrin färbt sich mit *wässrigem Iod* nicht, PAYEN, GUÉRIN-VARRY, weinroth, BIOT u. PERSOZ, purpurroth, wenn das Dextrin durch $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$stündiges Erhitzen von 1 Th. Stärkmehl mit 5 Th. Wasser im Papin'schen Topf erhalten, gar nicht, wenn es unter gleichen Umständen durch 2stündiges Erhitzen dargestellt war. Auch durch Behandeln von Stärkmehl mit 2 Proc. Kleesäure und Wasser bei 130°, Neutralisiren der Lösung mit Kreide, wiederholtes Fällen des Dextrins aus der Lösung mit Weingeist wird bei 1stündigem Erhitzen ein Dextrin erhalten, dessen Lösung wässriges Iod purpurroth färbt, während bei 2stündigem Erhitzen gewonnenes Dextrin damit farblos bleibt. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 73, 187). Vergl. auch DELFFS (*Pogg.* 109, 648).

Mit Metalloxyden. — Die in Wasser unlöslichen Metalloxyde lösen sich meistens bei Gegenwart von wenig überschüssigem Kali in wässrigem Dextrin als Doppelverbindungen. LASSAIGNE (*J. chim. méd.* 8, 820).

Dextrin-Baryt. — Fällt aus einer bei 24° gesättigten Lösung des Dextrins in Weingeist von 56 oder Holzgeist von 50 Proc. auf Zusatz von fast gesättigtem holzgeistigen Barythydrat nieder. Man wäscht den Niederschlag mit schwachem Holzgeist und trocknet im Vacuum oder in kohlensäurefreier Luft. PAYEN. Die wässrige Lösung des durch Rösten dargestellten Dextrins fällt Barytwasser, nicht das durch Schwefelsäure oder Malz erhaltene. DELFFS.

			Payen.
2 BaO	153	29,9	31,8
$C^{24}H^{18}O^{18}$	306	70,1	—
$C^{24}H^{18}Ba^2O^{20}$	459	100,00	

Dextrin-Bleioxyd. — Die Lösung von Dextrin in Wasser oder schwachem Weingeist wird weder durch Bleizucker noch Bleiessig gefällt. Payen. Dextrin wird aus sehr concentrirter Lösung durch überschüssigen Bleiessig gallertartig gefällt. Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 26). Das mit Malz erzeugte Dextrin fällt Bleiessig, nicht das durch Rösten oder Schwefelsäure aus Stärkmehl gebildete. Delffs (*Pogg.* 109, 648).

a. *Basisch.* — Man giesst Dextrinlösung in überschüssigen ammoniakalischen Bleizucker, wäscht und trocknet den Niederschlag bei 50° im Vacuum. Lockeres weisses Pulver, das bei 180° im Vacuum unter Wasserverlust gelb wird. Löst sich in Essigsäure. Payen.

	Im Vacuum.		Payen. Bei 50°.	Bei 180°.
24 C	144	19,1	18,5	19,0
18 H	18	2,4	2,7	2,4
18 O	144	19,2	21,0	19,4
4 PbO	446,8	59,3	57,8	59,2
$C^{24}H^{18}Pb^2O^{20},2PbO$	752,8	100,0	100,0	100,0

b. *Halb.* — Man tropft kalte ammoniakalische Bleizuckerlösung in überschüssige warme Dextrinlösung, bis der anfangs beim Umrühren wieder verschwindende Niederschlag etwa die Hälfte des vorhandenen Dextrins einschliesst. Man wäscht den Niederschlag bei Abschluss von Kohlensäure, löst ihn in der Wärme (in Essigsäure? Kr.), verdunstet die Lösung in der Retorte, bis ihr Siedpunkt auf 115° gestiegen ist, erkältet, fällt mit überschüssigem Ammoniak, sammelt, wäscht und trocknet den Niederschlag. Payen.

	Bei 100°		Payen.
2 PbO	223,4	42,2	40,1
$C^{24}H^{18}O^{18}$	306	57,8	—
$C^{24}H^{18}Pb^2O^{20}$	529,4	100,0	

c. *Saures?* — Wird die nach dem Ausfällen von b übrigbleibende Flüssigkeit mit Weingeist versetzt, so hält der entstehende Niederschlag 10,17 Proc. Bleioxyd. Payen.

Wässriges Dextrin wird nicht gefällt durch *Eisenvitriol*, Payen; es entfärbt mit $^1/_2$ Th. Kalihydrat vermischtes wässriges *rothes Blutlaugensalz* selbst nicht beim Sieden, Gentele (*Dingl.* 152, 68), fällt nicht *salpetersaures Quecksilberoxydul*, aber *Einfach-Chlorzinn*. Payen. Mit Malz oder durch Rösten erhaltenes Dextrin fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul weisse Niederschläge, nicht das durch verd. Schwefelsäure erhaltene. Delffs (*Pogg.* 109, 648).

Wässriges Dextrin löst *Krümelzucker*; die Lösung reducirt ohne vorhergehende Blaufärbung wässriges Kupferoxydkali. Ventzke (*J. pr. Chem.* 25, 81).

Dextrin ist in kaltem und kochendem *Weingeist* von 0,837 und 0,88 spec. Gew. unauflöslich, aber entzieht letzterem etwas Wasser und erweicht darin. Beim Uebergiessen mit 1000 Th. Weingeist von 0,91 spec. Gew. löst es sich selbst beim Kochen

nicht völlig, aber derselbe Weingeist mit mehr Dextrin in Berührung löst beim Kochen einen grösseren Theil, 3 Proc. seines Gewichts betragend, der sich beim Erkalten theilweis abscheidet, so dass nach 6 tägigem Stehen noch $^9/_{10}$ Proc. vom Weingeist gelöst bleiben. ANTHON (*Dingl.* 155, 458; *Chem. Centr.* 1860, 347).

Es löst sich nach PAYEN leicht in Weingeist von 30 Proc., weniger leicht von 45 und nicht von 80 Proc. und wird durch Weingeist von 84 Proc. aus der Lösung in schwächerem Weingeist als Syrup gefällt. PAYEN. — Als ANTHON mit Malz dargestelltes Dextrin mit 143 Th. Weingeist von 0,95 spec. Gew. kochte, löste sich alles, aber beim Erkalten schied sich die Hälfte ab, während dasselbe Dextrin mit nur 3 Th. Weingeist gekocht sich ebenfalls löste und beim Erkalten nur so weit ausschied, dass noch 19 Proc. vom Weingeist gelöst blieben. Hiernach hält ANTHON dieses Dextrin für zerlegbar durch Weingeist von 0,95 spec. Gew. und den beim Erkalten sich abscheidenden Theil für verschieden vom gelöst Bleibenden.

Dextrin löst sich in *Holzgeist.* — Die mit gleichviel Wasser gemischte Lösung wird durch Weingeist von 56 Proc. nicht gefällt. PAYEN.

Unlöslich in *Aether.* GUÉRIN-VARRY.

Anhang zu Dextrin.

1. Pyrodextrin.

GÉLIS. (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 388; *N. J. Pharm.* 33, 405; Ausz. *Compt. rend.* 45, 991; *Chem. Centrbl.* 1858, 164.

Bildung u. Darstellung. Beim Rösten des Stärkmehls (scheint das einzige dabei auftretende gefärbte Product zu sein), der Getreidearten, Kartoffeln, des Mais', Kaffee's. — Man erhitzt Stärkmehl in einem flachen, an einer Seite stark erhitzten Gefässe unter stetem Umrühren, bringt immer neue Mengen desselben an die heisse Stelle, bis es von anhängendem Wasser befreit sich aufbläht, stechende Dämpfe entwickelt und sich gleichsam zusammengesintert vom heissen Gefässboden leicht ablösen lässt. Man löst in heissem Wasser, dampft das klare Filtrat ein, trocknet den Rückstand und erhitzt ihn zur Vollendung des Röstens in kleinen Antheilen im Luftbade auf 220—230°. Das erhaltene schwammige Product reinigt man namentlich von beigemengtem Dextrin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen der Lösung mit Weingeist, so lange sich noch dunkle Flocken ausscheiden, oder, bei Gegenwart von viel Dextrin, durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit überschüssigem weingeisthaltigen Barytwasser, Uebergiessen des entstandenen, mit schwachem Weingeist gewaschenen Niederschlags mit der zur Zersetzung nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure und Fällen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit mit Weingeist. Man löst das als Syrup niederfallende Pyrodextrin in wenig Wasser, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 140°. —

Eigenschaften. Feste, braune, brüchige Masse, im feuchten Zustande glänzend und zähe. Geschmack- und geruchlos.

			GÉLIS. Bei 160°
96 C	576	46,37	45,71
74 H	74	5,95	6,20
74 O	592	47,68	48,09
$C^{96}H^{74}O^{74}$	1242	100,00	100,00

Nach Gélis $C^{48}H^{37}O^{37} = 4(C^{12}H^{9}O^{9}.) + HO$.

Zersetzungen. 1. Bleibt bei 210—220° unverändert, aber zerfällt in höherer Temperatur, entzündet sich schwierig und lässt schwer verbrennliche harte und zusammenhängende Kohle. — 2. Liefert mit *Salpetersäure* behandelt Kleesäure. — 3. Wird durch *Vitriolöl* oder concentrirte *Salzsäure* in ein schwer lösliches braunes Pulver verwandelt; durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure selbst beim Erwärmen nur sehr langsam verändert. — 4. Reducirt aus wässrigem *Kupferoxydkali* Kupferoxydul, aus wässrigen *Gold-* und *Silbersalzen* Metalle. —

Verbindungen. Pyrodextrin nimmt an der Luft 3 At. Wasser auf und löst sich leicht in *Wasser* zum braunen klebenden Schleim. Das wässrige Pyrodextrin wird durch *Iod* nicht purpurroth (wie Dextrin) gefärbt, durch feuchtes Thonerdehydrat entfärbt.

Pyrodextrin-Baryt. — Durch Fällen von wässrigem Pyrodextrin mit Barytwasser und Trocknen des mit schwachem Weingeist gewaschenen Niederschlags in kohlensäurefreiem Raum. Schwer löslich in Wasser, löslich in Eisessig.

			Gélis. Bei 130°.
96 C	576	37,63	36,92
72 H	72	4,70	4,90
72 O	576	37,65	37,98
4 BaO	306	20,02	20,20
$C^{96}H^{72}Ba^{2}O^{74},2BaO$	1530	100,00	100,00

Pyrodextrin-Bleioxyd. — Wird durch Fällen von wässrigem Pyrodextrin mit wässrigem Bleizucker und wenig Weingeist, wiederholtes Lösen des Niederschlags in Wasser, Fällen mit absolutem Weingeist und Trocknen erhalten. Schwarze, zähe Masse, frisch gefällt den Gefässwänden anhängend. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

			Gélis.
96 C	576	39,80	39,09
72 H	72	4,97	5,21
72 O	576	39,82	40,50
2 PbO	223,4	15,41	15,20
$C^{96}H^{72}Pb^{2}O^{74}$	1447,4	100,00	100,00

Pyrodextrin ist wenig in 22procentigem, gar nicht in absolutem *Weingeist* und *Aether* löslich. Gélis.

2. Binitrodextrin.



$$C^{12}H^{8}N^{2}O^{18} = C^{12}X^{2}H^{8}O^{10}.$$

Béchamp. *Compt. rend.* 51,256.

Dextrin dinitrique de fécule.

Man löst Dextrin aus Stärkmehl in 5 Th. rauchender Salpetersäure und vermischt mit dem gleichen Maass Vitriolöl. Es scheidet sich ein klebriger Niederschlag ab, der beim Reiben mit Wasser zu Pulver zerfällt und durch Waschen gereinigt wird.

Löst sich in *Weingeist* von 90 Proc. und scheidet sich beim Verdunsten als glasartige, harte, zerreibliche Masse aus.

Dextrin aus Holzfaser bildet so ein *Dextrin nitrique de ligneux*, wenig in reinem, leicht löslich in ätherhaltigem Weingeist.

Kohlehydrate $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Die grosse Gruppe der früher mit der gemeinschaftlichen Benennung Gummi bezeichneten amorphen Substanzen des Pflanzenreichs, welche mit kaltem Wasser eine dickflüssige und klebrige Lösung oder Mischung bilden und durch Weingeist gefällt oder coagulirt werden, ist von FOURCROY, THOMSON, GUÉRIN-VARRY u. A. in kleinere Abtheilungen gebracht, deren jede indess wieder Substanzen von verschiedener Abstammung oder Bildungsweise einschliesst. In den allermeisten Fällen gestatten die vorliegenden Untersuchungen nicht über die Identität oder Verschiedenheit der einzelnen Glieder dieser Gruppen ein Urtheil zu gewinnen, zumal da die Hauptmasse der Beobachtungen sich noch jetzt auf die natürlich vorkommenden Gummen (gemengter oder theilweis anorganischer Natur) bezieht. Auf Grund der Untersuchungen NEUBAUER's, FREMY's u. A. sind hier folgende Stoffe als bestimmte chemische Verbindungen behandelt. 1. *Arabinsäure*, mit Berücksichtigung der das arab. Gummi betreffenden Untersuchungen. — 2. *Metagummisäure*, Kirschgummi, (GUÉRIN-VARRY's Cerasin) einschliessend. — 3. *Bassorin*, — 4. *Pflanzenschleim*, der von den meisten Autoren mit Bassorin vereinigt, von diesem sich durch die Art des Vorkommens in einer Weise unterscheidet, dass auch seine chemische Verschiedenheit wahrscheinlich wird.

FOURCROY unterschied *arabisches Gummi*, *Gomme du pays* und *Traganthgummi*, ohne diese Abtheilungen genau zu characterisiren. — THOMSON (dessen System 4, 21) machte 4 Abtheilungen. 1. *Gummi*, wozu er das arabische, Senegal- und das Gummi von *Stertulia urens* rechnete, fällbar durch Kieselfeuchtigkeit; 2. *Schleim*, den Leinsamen, Quitten- und Altheewurzelschleim umfassend, nicht fällbar durch Kieselfeuchtigkeit (GUÉRIN-VARRY); 3. *Cerasin*, das einheimische Gummi umfassend; 4. *Traganthgummi*. — VAUQUELIN unterschied *Bassorin* wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser als besondere Abtheilung. — Dextrin und andere durch Zersetzen von Stärkmehl und Holzfaser entstehenden Producte wurden anfangs mit Gummi vereinigt, bis BIOT ersteres auf Grund seines Verhaltens gegen polarisirtes Licht unterschied.

GUÉRIN-VARRY betrachtet als characteristisch für Gummi die Fähigkeit mit Salpetersäure Schleimsäure zu liefern. Seine Eintheilung unterscheidet, 1. Das in Wasser lösliche *Arabin*, 2. das in Wasser unlösliche *Bassorin*, 3. das ebenfalls in Wasser unlösliche, aber durch Kochen mit Wasser in Arabin übergehende *Cerasin*. Vom Arabin kennt GUIBOURT mehrere Unterabtheilungen. — BERZELIUS (*Lehrbuch* 3. Aufl. 6, 396) unterscheidet 2 Klassen Gummi. 1. *Eigentliches Gummi*, löslich in kaltem und kochendem Wasser zur dicken klebrigen Flüssigkeit, unlöslich in Weingeist, fällbar durch basische Bleisalze, nicht durch Gallustinctur, mit Salpetersäure meistens Schleimsäure liefernd. — 2. *Pflanzenschleim*, völlig unlöslich in kaltem, grösstentheils in kochendem Wasser, worin er zum zähen Schleim anschwillt, nicht fällbar durch Boraxlösung und Gallustinctur.

Das arabische Gummi erkannte NEUBAUER als das Kali- und Kalksalz eines eigenthümlichen, den Säuren nahestehenden, oder sauren Stoffs, des *Arabin's* (Arabinsäure, HEKMEIJER). Arabin ist $C^{12}H^{11}O^{11}$ oder $C^{24}H^{22}O^{22}$, es kann sich mit Kalk zu einer mit arabischem Gummi übereinkommenden Verbindung vereinigen. Schon NEUBAUER beobachtete, dass Arabin nach dem Trocknen mit Wasser in Berührung nur aufquillt, ohne sich zu lösen, dann aber durch Zusatz von Basen wieder löslich wird. Die gleiche Veränderung erleidet arabisches Gummi beim Ueberschichten seiner sehr concentrirten wässrigen Lösung über Vitriolöl, beim Rösten mit Oxalsäure, FREMY, oder bei längerem Erhitzen auf 150°, GÉLIS, indem es unter ersteren Umständen in FREMY's Metagummisäure, unter letzteren in FREMY's metagummisauren Kalk, GÉLIS' künstliches Cerasin übergeht. Der in Wasser unlösliche Theil des Kirschgummi's (GUÉRIN-VARRY's Cerasin) ist nach FREMY und GÉLIS metagummisaurer Kalk und wie dieser in gummisauren Kalk

überführbar. Die in Wasser unlöslichen Theile des Bassoragummi's liefern dagegen unter dem Einflusse der Alkalien vom gummisauren Kalk verschiedenes, aber ebenfalls in Wasser lösliches Product. Fremy.

Arabinsäure und arabisches Gummi.



$C^{12}H^{11}O^{11}$ oder $C^{24}H^{22}O^{22}$?

Cruikshank. *Scher. J.* 3, 289.
Bostock. *N. Gehl.* 8, 573.
Vauquelin. *Ann. Chim.* 6, 178; 54, 312; 80, 315. — *Bull. de Pharm.* 3, 49.
Pfaff. Dessen System d. *Mat. med.* 1, 102.
Berzelius. *Ann. Chim.* 95, 77.
Trommsdorff. *N. Tr.* 22, 2, 254.
Guérin-Varry. *Ann. Chim. Phys.* 49, 248; *Schw.* 65, 220; *N. Tr.* 26, 2, 155; Ausz. *Pogg.* 29, 50; *Berz. Jahresb.* 13, 276. — *Ann. Chim. Phys.* 51, 222.
Biot u. Persoz. *Ann. Chim. Phys.* 52, 85; *Pogg.* 32, 160; *Schw.* 68, 163; Ausz. *Ann. Pharm.* 6, 210.
Guibourt. *J. chim. méd.* 8, 419; *Ann. Pharm.* 9, 221.
Mulder. *Bull. de Néerlande* 1838, 167; Ausz. *J. pr. Chem.* 16, 244.
Herberger. *Repert.* 47, 19; *Pharm. Centr.* 1834, 193.
Lassaigne. *J. chim. méd.* 18, 416 u. 821; Ausz. *Berz. Jahresb.* 23, 381.
Buchner. *Ann. Pharm.* 45, 89.
Schmidt. *Ann. Pharm.* 51, 29.
Neubauer. *J. pr. Chem.* 62, 193; Ausz. *Pharm. Centr.* 1854, 637. — *Ann. Pharm.* 102, 105; Ausz. *J. pr. Chem.* 71, 255; *Chem. Centr.* 1857, 590.
Ludwig. *N. Br. Arch.* 82, 33 u. 153; Ausz. *Chem. Centr.* 1855, 376.
A. Gélis. *Compt. rend.* 44, 144; *N. J. Pharm.* 31, 216; *J. pr. Chem.* 71, 378; Ausz. *N. Br. Arch.* 96, 192.
Hekmeijer. *Scheik. Verhandl. en Onderzoek.* 2, 2, 167; Ausz. *Lieb. Kopp* 1858, 482.
E. Fremy. *Compt. rend.* 50, 124; *N. J. Pharm.* 37, 81; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 607.

Pflanzengummi. Gomme. Muqueux. Gummisäure. Fremy. *Arabin.* Neubauer.

Vorkommen. Im Pflanzen- und Thierreich, im ersteren allgemein verbreitet; als Zelleninhalt oder Secret in den Gummigängen, aus denen beim Bersten derselben das Gummi ausfliesst und auf der Rinde langsam eintrocknet und erhärtet. Bildet als arabinsaurer Kalk das arabische oder Senegal-Gummi des Handels, welches in Arabien, Aegypten u. a. Ländern aus Acacienarten ausfliesst.

In folgenden Pflanzen findet sich Gummi, welches aber nur zum Theil mit dem arabischen Gummi übereinkommt. In den *Wurzeln* von *Anacyclus Pyrethrum*, (VIII, 66); *Bryonia alba*, Schwerdfeger (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 287); *Cephaëlis ipecacuanha*, Willigk (*Wien. Acad. Ber.* 5, 190); *Rumex acutus*, Bley (*N. Tr.* 25, 2, 68); *Typha angustifolia*, besonders im Frühjahr, Lecocq (*J. Pharm.* 14, 221); *Valeriana officinalis*, Trommsdorff (*A. Tr.* 18, 1, 3); in den *Zwiebeln* von *Colchicum autumnale*, Pelletier u. Caventou (*Ann. Chim. Phys.* 14, 69). — In den *Wurzelstöcken* von *Asplenium filix foemina*, Bock (*N. Br. Arch.* 65, 257); *Polypodium vulgare*, Desfosses (*J. Pharm.* 14, 246); *Veratrum album*, Pelletier u. Caventou (*Ann Chim. Phys.* 14. 69). — Im *Kraut* von *Calluna vulgaris*, Bley (*Repert.* 15, 329). In der *Rinde* von *Cinchena*arten, Reichhardt, Reichel (VIII, 50); in der *China nova*, Pelletier u. Caventou, Winckler, Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 79, 142); *Croton Elateria*, Duval (VIII, 23); *Salix alba*, Pelletier u. Caventou (*J. Pharm.* 7, 123: *Repert.* 12, 213); *Sambucus nigra*, Krämer

(*N. Br. Arch.* 43, 20); *Swietenia febrifuga*, OVERBECK (*N. Br. Arch.* 68, 271). — In den *Blättern* von *Ampelopsis hederacea*, WITTSTEIN (*Repert.* 46, 317); *Calendula officinalis*, GEIGER (*Diss. de Calend. off.* Heidelberg 1818); *Taxus baccata*, PERETTI (*J. Pharm.* 14, 537); in *Blattknospen* von *Populus nigra*, PELLERIN (*J. Pharm.* 8, 425; *N. Tr.* 7, 1, 390). — In den *Blüthen* von *Calendula officinalis*, GEIGER (a. a. O.); *Tilia?*, MARGGRAF (*Pfaff Mat. med.* 4, 92); *Tropaeolum majus*, MÜLLER (*Ann. Pharm.* 25, 207); im Honigthau von *Tilia parvifolia*, weniger von *T. grandiflora*, RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 14, 155); im *Crocus* (Safran), ASCHOFF (*Berl. Jahrb.* 1818, 142). — In den *Früchten* von *Areca catechu*, MORIN (*J. Pharm.* 8, 449); *Musa paradisiaca*, BOUSSINGAULT (VIII, 84); *Anassia sativa*, ADET (*Scher. J.* 1, 663); *Pyrus malus*, BÈRARD (VIII, 17); *Rubus fruticosus*, LUPP (*Ann. Pharm.* 101, 219), in den unreifen Früchten von *Citrus Aurantium* (Pomeranzen), LEBRETON (*J. Pharm.* 14, 377); in reifen *Beeren* von *Lonicera Xylosteum*, ENZ (*Pharm. Vierteljahrssch.* 5, 196); *Juniperus communis*, WITTING (*N. Br. Arch.* 91, 296); *Vitis vinifera*, PROUST (*N. Gehl.* 2, 93), BÉRARD. — In den *Samen* von *Amomum Grana Paradisi*, SANDROCK (*N. Br, Arch.* 73, 18); *Croton Tiglium*, PELLETIER u. CAVENTOU (VIII, 23); *Hura crepitans*, BONASTRE (*J. Pharm.* 10, 479); *Ignatia amara*, PELLETIER u. CAVENTOU (*Ann. Chim. Phys.* 10, 147); *Ricinus communis*, GEIGER (*N. Tr.* 2, 2, 173); *Piper nigrum*, PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* 16, 337); im Reis, BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 4, 76); im Samen von *Schoenocaulon officinale*, PELLETIER u. CAVENTOU (*Ann. Chim Phys.* 14, 69); im Mais, STEPF (*J. pr. Chem.* 76, 88).

Gummi bildet einen Bestandtheil des ausgeflossenen und erhärteten *Safts* der Stämme der Acacien-, Aprikosen-, Kirsch-, Mandel-, Pfirsich- und Pflaumenbäume; des Saft's der Linde, RIEGEL, des Runkelrübensafts, KIRCHER (*Ann. Pharm.* 31, 337), des Safts der *Rosa rubrifolia*, ADDAMS (VIII, 16); des *Milchsafts* von *Ficus elastica*, NEES v. ESENBECK u. MARQUART (*Ann. Pharm.* 14, 42), *Galactodendron utile*, SOLLY (VIII, 75), *Platanus occidentalis*, JOHN (*Chem. Schrift.* 4, 7), *Lactuca virosa*, PFAFF u. KLINK (*Mat. med.* 6, 501); es findet sich daher auch im ausgequollenen und erhärteten Milchsaft, den *Gummiharzen* des Handels neben Harz, so im Lactucarium, WALZ (*Ann. Pharm.* 32, 85), in der Assafötida, HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 71, 23), der Myrrhe, dem Weihrauch, Sandarach u. A. Olibanumgummiharz hält mit dem Arabin übereinkommendes Gummi. HECKMEIJER. — Findet sich in den Galläpfeln, GUIBOURT (*Ann. Pharm.* 48, 359); in der Manna von *Eucalyptus dumosa*, ANDERSON (*N. Ed. Phil. J.* 47, 132; *J. pr. Chem.* 47, 449); in der Trehala. GUIBOURT (*Compt. rend.* 46, 1213).

Ulceolaria esculenta, KIRCHHOFF (VIII, 95), *Lecanora Parella*, SCHUNCK (*Ann. Pharm.* 54, 257); *Parmelia parietina*, HERBERGER (*Repert.* 47, 179), enthalten Gummi.

Aufzählung von Gummiarten, deren Darstellung und Verhalten gegen einige Reagentien an d. anzug. O. beschrieben ist, als literarischer Nachweis: 1. Aus Gummi Acajon, dem eingetrockneten Saft von *Anacardium occidentale*. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 22, 2, 254). LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 33). — 2. Aus Gummi Ammoniacum. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 68, 73). — 3. Aus Baldrianstengeln. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 70, 288). — 4. Aus Gummi Bdellium. PELLETIER (*Schw.* 5, 248). — 5. Aus dem Samen des Baobabbaumes (*Adansonia digitata*). VAUQUELIN (*Schw.* 35, 456). — 6. Aus Catechu. PFAFF (*Syst. d. Mat. med.* 2, 189). — 7. Aus Gummi Embavi. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 33). GRUNER (*Pharm. Centr.* 1851, 352). — 8. Aus Enzianwurzeln. (*Gentiana lutea*). BRACONNOT (*J. Phys.* 84, 346). — 9. Aus Geoffroyarinde HÜTTENSCHMID. (VIII, 8). — 10. Aus Hirschbrunst. BILTZ (*N. Tr.* 11, 2, 3). — 11. Aus Hyacinthenzwiebeln und Kraut. BOSTOCK (*N. Gehl.* 8, 573). LEROUX (*Scher. J.* 7, 712). JOHN (*Chem. Schrift.* 6, 14). — 12. Aus Mais. STEPF (*J. pr. Chem.* 76, 92). — 13. Aus den Mistelbeeren, HENRY (VIII, 47). — 14. Aus Myrrha. PELLETIER (*Schw.* 5. 254). BRACONNOT (*Ann. Chim.* 68, 55). HECKMEIJER (*Scheik. Verhandl.* 2, 2, 167). — 15.

Aus Gummi Opoponax. PELLETIER (*Schw.* 5, 259). — 16. Aus Gummi persicum. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 21, 63). — 17. Aus spanischem Pfeffer. BRACONNOT. — 18. Aus Rosenholz. GUIBOURT (*Ann. Pharm.* 9, 227). — 19. Aus Seifenkrautwurzeln. SCHRADER (*Schw.* 9, 139). BRACONNOT (*J. Phys.* 84, 289). — 20. Aus Sennesblättern. BRACONNOT (*J. Phys.* 84, 281). — 21. Aus den Knollen der Sonnenblumen (VIII, 67). — 22. Aus Theeblättern. MULDER (*Pogg.* 43, 638). — 23. Aus Tausendgüldenkraut. SCHRADER (*Schw.* 9, 143). — 24. Aus Wachholderbeeren. TROMMSDORFF (VIII, 79). — 25. Aus Weihrauch. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 68, 63). HECKMEIJER (*Scheik. Verhandl.* 2, 2, 167). — 26. Aus der Zaunrübe (VIII, 37). BRANDES u. FIRNHABER (*N. Br. Arch.* 3, 351).

Einige etwas genauer bekannte Gummiarten sind als Anhang aufgeführt.

Im Thierreich. Maikäfer, Seidenraupen, Leber und Kiemen des Flusskrebses enthalten mit dem Arabin übereinkommendes Gummi. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 26).

Bildung. Aus der isomeren Metagummisäure. 1. Beim Zusammenbringen mit wässrigen Alkalien oder alkalischen Erden. NEUBAUER. FREMY. — 2. Beim Kochen von metagummisaurem Kalk mit Wasser, GÉLIS, daher auch der unlösliche Theil des Kirschgummi's bei längerem Kochen mit Wasser, GUÉRIN-VARRY, rascher mit wässrigen kohlensauren Alkalien löslich wird. FREMY. — Ueber das bei der Milchsäuregährung des Rohrzuckers nach BENSCH' Verfahren (V, 854) sich bildende Gummi vergl. beim Rohrzucker, über das bei Zerlegung der Gerbsäure sich bildende vergl. bei dieser. — Bei freiwilliger Zersetzung von Schiessbaumwolle erhielt HOFMANN mit dem arabischen übereinstimmendes Gummi (VII, 621). Aus Algenschleim bildet sich bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Gummi. BROWN (*Ed. Phil. J.* 26, 409).

Darstellung. Aus dem arabischen Gummi. Man versetzt kalt bereitete, möglichst concentrirte Gummilösung mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, fällt mit Weingeist, wäscht den Niederschlag mit Weingeist, löst ihn in salzsäurehaltigem Wasser, fällt wiederum mit Weingeist und wäscht bis zur Entfernung aller Salzsäure mit Weingeist. NEUBAUER.

Eigenschaften. Im feuchten Zustande milchweisse amorphe Masse, die beim Trocknen glasig durchsichtig wird. Röthet Lackmus. NEUBAUER. Arabisches Gummi besitzt Rotationsvermögen nach links, BIOT u. PERSOZ, reines Gummi (?) um $[\alpha] = 36°$ links. BÉCHAMP. (*Compt. rend.* 51, 256). Ueber Farben und Zeichnungen, die arab. Gummi im polarisirten Licht zeigt, vergl. ROUSSIN (*N. J. Pharm.* 37, 411).

Bei 100°.			NEUBAUER. Mittel.
24 C	144	42,12	41,97
22 H	22	6,41	6,51
22 O	176	51,47	51,52
$C^{24}H^{22}O^{22}$	342	100,00	100,00

Arabisches oder Senegal-Gummi.

	BERZELIUS.	PROUT.	GÖBEL.	GAY-LUSSAC u. THENARD.	BERTHOLLET.	SAUSSURE.
C	42,68	41,4	42,2	42,23	43,90	45,84
H	6,37	6,5	6,6	6,93	6,86	5,46
O	50,97	52,1	51,2	50,84	49,24	48,26
	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00

	Guérin-Varry.		Mulder.		
	a.	b.	a.	b.	c.
C	43,81	43,59	44,60	44,40	44,70
H	6,20	6,23	6,10	6,09	6,09
O	49,99	50,18	49,30	49,51	49,21
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Analysen sind mit Ausnahme der Mulder's nach dem alten Atomgewicht der Kohle berechnet. — Guérin-Varry untersuchte bei 125° getrocknetes, a arabisches, b Senegal-Gummi. Mulder trocknete bei 130°, a arabisches, b Senegal-, c Java-Gummi. Die übrigen Analysen beziehen sich auf bei 100° getrocknete Substanz.

Frühere Formeln sind aus den Analysen des arabischen Gummi's abgeleitet. Für lufttrocknes Gummi $C^4H^5O^4$, Urrn, bei 100° getrocknetes $C^{17}H^{16}O^{16}$, Prout, $C^{12}H^{11}O^{11}$, Berzelius, Liebig, bei 125° getrocknetes $C^{12}H^{10}O^{10}$, Guérin-Varry, Mulder. Bei 100° getrocknetes arabisches Gummi verliert bei 120° 1 At. Wasser und ist dann $C^{12}H^{10}O^{10}$. Gélis. — Ueber Aschengehalt und spec. Gew. des arabischen Gummis vergl. beim arabinsauren Kalk.

Zersetzungen. 1. Die im feuchten Zustande in Wasser leicht lösliche Arabinsäure wird durch *Trocknen* bei Mittelwärme oder bei 100° in Wasser unlöslich und quillt damit übergossen froschlaichartig zur Gallerte auf. Neubauer. Ohne Zweifel durch Bildung von Metagummisäure. Kr. Bei 120° getrocknetes arabisches Gummi wird durch längeres Erhitzen auf 150° ohne Gewichtsverlust in Wasser unlöslich, Gélis, indem es sich in metagummisauren Kalk verwandelt. Fremy. Beim Rösten mit Oxalsäure entstehen oxalsaurer Kalk und Metagummisäure. Fremy. Arabinsäure verliert bei längerem Erhitzen auf 170° 3,17 Proc. an Gewicht und färbt sich gelbbraun. Neubauer.

Arabisches Gummi färbt sich bei 135 bis 140° gelb, mit steigender Temperatur dunkler, verbreitet bei 166—180° brenzlichen und Geruch nach verbranntem Zucker, wird braun und theilweis in Wasser unlöslich. Mulder. Es verliert nach dem Trocknen bei 100° auf 150 bis 177° erhitzt 2,6 Proc. an Gewicht und färbt sich braun, Prout, es erzeugt dabei eine Säure, Vaudin (*J. Pharm.* 9, 193). Schwach geröstetes Gummi ist löslicher in Wasser als vorher, stark geröstetes nur theilweis löslich. Die rothbraune Lösung wird durch Weingeist nicht mehr gefällt. Vauquelin.

Bei der *trocknen Destillation* liefert arabisches Gummi aus Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen bestehendes Gasgemenge und brenzliche Essigsäure und lässt Kohle mit kohlensaurem und wenig phosphorsaurem Kalk. Cruikshank. 100 Th. Gummi liefern 53,9 Th. dickes braunes Destillat, weniger sauer als das des Zuckers und lassen 28,6 Th. Kohle und Asche. Vauquelin (*Bull. Pharm.* 3, 49).

2. Leitet man bei 15° trockne *Luft* über arab. Gummi, so wird viel Kohlensäure gebildet. Karsten (*Berl. Acad. Ber. Jan.* 1860; *J. pr. Chem.* 79, 226).

3. Die wässrige Gummilösung wird beim *Stehen* (bei *Luftzutritt*, Guérin-Varry) sauer und erzeugt nach sehr langer Zeit einen eigenthümlichen Zucker, der die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts und $^1/_3$ schwächer als Traubenzucker dreht und mit Salpetersäure keine Schleimsäure liefert. Fermond (*Berthel. Chim. org.* 2, 250). Sie verändert sich nach Maumené (*Compt. rend.* 39, 914; *J. pr.*

Chem. 64, 147) nicht bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und bewahrt auch nach Monaten ihr Rotationsvermögen unverändert.

4. Ueberschichtet man *Vitriolöl* mit sehr conc. syrupdicker Gummilösung, so wird das Gummi nach mehrstündiger Berührung vollständig in Metagummisäure verwandelt. FREMY. Durch Oxalsäure von Kalk befreites arab. Gummi wird unter denselben Umständen nicht in Metagummisäure verwandelt. FREMY. — Reibt man arabisches Gummi als Pulver mit Vitriolöl zusammen, so färbt es sich nach mehreren Stunden; mit Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisirt und filtrirt lässt die Lösung beim Verdunsten Gummischwefelsäure und ein eigenthümliches Gummi, dem gleich, welches aus Leinwand mit Schwefelsäure erhalten wird, BRACONNOT, das nicht mit Bierhefe gährt. GUÉRIN-VARRY. Beim Erhitzen mit Vitriolöl verkohlt Gummi, bildet Wasser, Spuren von Essigsäure, PROUST (*A. Gehl.* 3, 43), von künstlichem Gerbstoff, HATSCHETT, und von Aepfelsäure. LINK.

Die wässrige Lösung des arab. Gummi's verliert bei längerem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure, rascher beim Erwärmen oder Kochen damit ihr Rotationsvermögen nach Links und erlangt, wenn ihre Temperatur durch allmähliches Erwärmen auf 96° gestiegen ist, rasch ein solches nach Rechts, welches auch bei längerem Kochen unverändert bleibt. Die Lösung enthält in dem Augenblicke, wo ihr Rotationsvermögen nach Rechts umschlägt, durch Weingeist fällbares Gummidextrin (nach dem Trocknen dem arab. Gummi ähnlich, mit Salpetersäure Schleimsäure liefernd), sie verliert bei längerem Kochen ihre Fällbarkeit durch Weingeist und hält dann gährungsfähigen Zucker, BIOT u. PERSOZ, wohl mit der Gallactose identisch, die durch Säuren aus Milchzucker erhalten wird. BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 249).

Erkältet man die saure Mischung von Gummischleim und verdünnter Schwefelsäure, bevor sie ihre Fällbarkeit durch Weingeist verloren hat, so setzt sie Flocken ab, die Gummidextrin und Gyps beigemengt enthalten. Wird ersteres durch Auswaschen mit saurem Wasser, letzterer durch Kochen mit verdünnter Sodalösung und darauf folgendes Waschen mit saurem Wasser entfernt, so lösen sich die Flocken zu dem Zeitpuncte, wo alle Säure entfernt ist, zum Schleim, der optisch unwirksam ist. BIOT u. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 52, 85).

5. Beim Erhitzen von arab. Gummi mit Wasser, 2fach-kohlensaurem Kali und *Iod* wird Iodoform gebildet. MILLON (*Compt. rend.* 21, 828; *J. pr. Chem.* 37, 53). Iod färbt arab. Gummi nicht, LUDWIG; wässrige *Iodsäure* zersetzt es beim Kochen. MILLON.

6. Gummipulver verschluckt unter Kohlensäureentwicklung *Chlorgas*, bräunt sich und zerfliesst zu einer Verbindung des zersetzten Gummi's mit Salzsäure. BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. Gummi verhält sich gegen trocknes und feuchtes Chlor ähnlich wie Stärkmehl (VII, 541). LIEBIG. Chlorgas durch die wässrige Lösung geleitet, scheint Citronensäure zu bilden. VAUQUELIN. GUÉRIN-VARRY und SIMONIN vermochten diese Säure nicht zu finden. — Leitet man längere Zeit Chlorgas durch verdünnte Gummilösung, so scheidet die Flüssigkeit nach längerem Stehen weisse Flocken ab, die auch nach dem Waschen sauer reagiren, nach Chlor riechen und Chlor, Stickstoff und Gummi halten. GUÉRIN-VARRY. Neutralisirt man die durch längeres Einleiten mit Chlor gesättigte Gummilösung mit Kreide und vermischt das zum Syrup verdunstete Filtrat mit Weingeist, so fällt klebriges, in Wasser lösliches Kalksalz nieder, während beim Uebersättigen mit Kalkhydrat unlösliches Kalksalz erhalten wird. Letzteres mit Schwefelsäure zerlegt, liefert eine eigenthümliche, nicht krystallisirbare Säure, deren Lö-

sung durch Bleizucker, nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. SIMONIN (*Ann. Chim. Phys.* 50, 319).

7. Gummipulver verschluckt *Salzsäuregas* und zerfliesst zur weichen braunen Masse, aus der Schwefelsäure Salzsäuregas entbindet. BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. Durch rauchende Salzsäure wird Gummi mit brauner Farbe gelöst und scheidet beim Erkalten kohlige Flocken ab. Die Lösung lässt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak beim Verdunsten in Weingeist löslichen Rückstand, der in der Wärme schmilzt und nach gebranntem Zucker riecht. FOURCROY.

8. Beim Eintragen in rauchende *Salpetersäure* wird Gummi in Xyloïdin, BRACONNOT, Nitrogummi, BÉCHAMP, beim Eintragen in *Salpeterschwefelsäure* in eine der Schiessbaumwolle ähnliche explodirende Substanz, FLORES-DOMONTE u. MÉNARD, SVANBERG, in Binitrogummi verwandelt. BÉCHAMP. — Erwärmen mit mässig concentrirter Salpetersäure zerlegt Gummi unter Bildung von Schleimsäure, FOURCROY u. VAUQUELIN, Zuckersäure, GUÉRIN-VARRY, Kleesäure und Tartersäure. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 113, 4).

a. Reibt man in einer erkälteten Reibschale 1 Th. Gummi mit 3 Th. rauchender Salpetersäure zusammen und verdünnt nach vollendeter Auflösung die noch schleimige Flüssigkeit mit 20 bis 30 Maass Wasser, so fällt rechtsdrehendes Nitrogummi, $C^{12}H^9O^9, NO5$, nieder, das nach dem Auswaschen und Trocknen hornartig zusammenballt und sich in Weingeist von 95 Proc. auflöst, aus dem es als weisse, beim Reiben electrisch werdende Masse erhalten wird. BÉCHAMP. — Fällt man die Lösung von 1 Th. Gummi in 5 Th. rauchender Salpetersäure mit 3 Th. Vitriolöl, zertheilt den Kuchen und verdünnt mit 20 bis 30 Maass Wasser, so wird ein harter Niederschlag erhalten, welcher beim Trocknen pulvrig bleibt und an Weingeist von 95 Proc. rechtsdrehendes Dinitrogummi, $C^{12}H^8O^8, 2NO^4$, abgibt, während eine andere Verbindung ungelöst bleibt. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 51, 256). Vergl. auch FLORES-DOMONTE u. MÉNARD (*Compt. rend.* 24, 89; *N. J. Pharm.* 12, 159), SVANBERG (*Berzel. Jahresber.* 27, 394), REINSCH (*Jahrb. pr. Pharm.* 18, 102).

b. Arab. Gummi wird beim Erwärmen mit gleichviel Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. nur theilweis, mit 2 Th. unter Bildung von Schleimsäure und Zuckersäure zersetzt, mit 4 Th. Salpetersäure erwärmt liefert es 16,88 Proc. Schleimsäure und wenig Oxalsäure, mit 6 Th. Salpetersäure oder mehr wird weniger Schleimsäure, aber mehr Oxalsäure erhalten. GUÉRIN-VARRY. Ueber die Bildung der Tartersäure vergl. beim Milchzucker. Die gleichfalls entstehende Zuckersäure (V, 885) wurde früher für Aepfelsäure gehalten. — Das links rotirende arab. Gummi nimmt unter dem Einflusse der Salpetersäure (wie überhaupt beim Einwirken verdünnter Säuren) Rotationsvermögen nach rechts an, welches in dem Maasse schwächer wird, als die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure und die Bildung der Schleimsäure beginnt und fortschreitet. Die Flüssigkeit nimmt dann ein Rotationsvermögen nach links an, demjenigen gleich, welches das arab. Gummi besass, zeigt jetzt einen Gehalt von Oxalsäure und verliert dabei wieder einen Theil ihres Rotationsvermögens, ohne jedoch völlig inactiv zu werden, indem in den Mutterlaugen eine nach links rotirende Substanz gelöst bleibt. Hiernach scheint sich die Schleimsäure aus einer nach rechts, die Oxalsäure aus einer nach links rotirenden Substanz des Gummi's zu bilden. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 42, 232).

9. Durch *Fluorborongas* wird Gummi ohne Schwärzung langsam verflüssigt. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 38). — 10. Mit warmer wässriger *arseniger Säure* übergossen färbt sich Gummi braun, wohl unter Zuckerbildung. BAUMANN (*N. Br. Arch.* 37, 50). — 11. Es liefert bei anhaltendem Erwärmen mit wässriger *Osmiumsäure* Kleesäure, wahrscheinlich Essigsäure und eine durch Bleiessig fällbare Substanz. BUTTLEROW (*J. pr. Chem.* 56, 276).

12. Gummi verwandelt sich beim Erhitzen mit wässrigem *Ammoniak* auf 150° in eine braune stickstoffhaltige Masse, derjenigen ähnlich, welche mit Stärkmehl unter denselben Verhältnissen erhalten wird (VII, 545). SCHÜTZENBERGER. — 13. Es wird beim Erhitzen mit 4—5 Th. *Kalihydrat* und wenig Wasser unter Bildung von kleesaurem Kali, GAY-LUSSAC, auch von kohlensaurem, ameisensaurem, essigsaurem und metacetsaurem Kali unter ähnlichen Erscheinungen wie Stärkmehl und Rohrzucker zerlegt. GOTTLIEB. Vergl. IV, 119, VII, 545 und beim Rohrzucker. — 14. Bei der trocknen Destillation von Gummipulver mit 8 Th. *Aetzkalk* wird öliges Destillat erhalten, das Aceton (IV, 782) neben wenig Metaceton hält. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* 59, 6).

15. Wässrige Gummilösung mit wenig *salpetersaurem Silberoxyd* versetzt, röthet sich im Sonnenlicht sogleich, im zerstreuten Lichte allmählich und setzt langsam Metall ab. REUCHAS (*J. Pharm.* 17, 116; *N. Tr.* 24, 2, 187). — 16. Bei Gegenwart von freiem Alkali oxydirt wässriges *rothes Blutlaugensalz* Gummi zu Kohlensäure und Wasser, doch langsamer als Rohrzucker. WALLACE (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, 77; *J. pr. Chem.* 64, 77).

17. Mit *Bierhefe* in Berührung geräth Gummilösung nicht in Gährung, CRUIKSHANK; es wird nicht verändert durch *Speichel* und *Magensaft*. FRERICHS. BLONDLOT (VIII, 577). Beim Stehen mit *Käs* und *Kreide* in der Wärme liefert Gummi, ohne vorherige Bildung von Hefe, Weingeist, etwas Milchsäure, aber weder Mannit noch Glycerin. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 365).

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — Lufttrocknes arab. Gummi enthält Wasser, das im Vacuum oder beim Erwärmen entweicht. Das Nähere beim arabinsauren Kalk (VII, 647).

Die leicht erfolgende Auflösung der feuchten Arabinsäure in Wasser wird durch Weingeist nicht gefällt, ausser bei Gehalt der Arabinsäure an Mineralsäuren oder Salzen. Fügt man zu der mit Weingeist vermischten Lösung einen Tropfen Salzsäure, Salpetersäure oder Kochsalzlösung, so erfolgt vollständige Fällung. NEUBAUER. Ebenso verhält sich der Schleim von Gummi arabicum electum, wenn er mit einem gleichen bis doppelten Maass Weingeist von 77 Volumproc. vermischt wird. Ein Tropfen Salzsäure oder Kochsalzlösung bewirkt das Gerinnen, mehr beider Flüssigkeiten löst Alles wieder auf. Bei anderen Sorten Gummi arabicum bewirkt Weingeist sogleich Gerinnen, das durch Salzsäure verschwindet. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 155). Nach anderen Angaben wird Gummischleim durch Weingeist gefällt, selbst wenn er nur $^1/_{10}$ Proc. Gummi enthält. Vergl. auch Darst. der Arabinsäure (VII, 641).

Die wässrige Lösung des arabischen oder Senegal-Gummi's ist der *Gummischleim*, *Mucilago*. Derselbe ist mehr oder weniger dickflüssig, kle-

bend, durchsichtig oder durchscheinend, farblos bis blassgelbbraun. 100 Th. Wasser lösen bei 15° 100, bei 100° 108 bis 116 Th. arab. Gummi, HERBERGER, sie lösen bei 15° 72, bei 100° 96 Th. Senegalgummi, HERBERGER, nach GUÉRIN-VARRY bei 20° 18,5, bei 100° 24,14 Th. Senegalgummi. — Gummischleim wird durch *borsaure Salze*, nicht durch freie Borsäure oder freies Alkali, verdickt, durch Zusatz von Säuren wieder flüssig. SCHILLER (*Berl. Jahrb.* 1808, 186). BUCHHOLZ (*Taschenb.* 1811, 238). LAMBERT u. GIESECKE (*Schw.* 43, 491). VOGET (*Br. Arch.* 17, 50). HERBERGER. LUDWIG. Durch *schwefelsaures Natron* wird Gummischleim gefällt, BARRESWIL (*N. J. Pharm.* 17, 124), durch *Kieselfeuchtigkeit* getrübt und in weissen Flocken gefällt, THOMSON, HERBERGER, nicht nach GUÉRIN-VARRY. Wässriges *schwefelsaures Eisenoxyd* macht Gummischleim zur Gallerte erstarren, BRACONNOT, ebenso salzsaures Eisenoxyd. Die mit wenig Eisenoxydsalz versetzte Gummilösung wird durch Alkalien nicht gefällt. ROSE.

Mit Basen. Arabinsäure bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden die *arabinsauren Salze*, die aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt werden. Sie zerlegt die kohlensauren Alkalien und treibt die Kohlensäure aus ihnen aus. NEUBAUER.

Arabinsaures Kali. — Wird aus der Lösung des Arabins in kohlensäurefreier Aetzkalilauge durch Weingeist gefällt. NEUBAUER.

	Bei 100°.		NEUBAUER.
36 C	216	40,52	40,24
30 H	30	5,63	5,72
30 O	240	45,03	44,80
KO	47,2	8,82	9,24
$3C^{12}H^{10}O^{10}$,KO	533,2	100,00	100,00

So nach NEUBAUER.

Arabinsaurer Baryt. — Aus der Lösung der Arabinsäure in überschüssigem Barytwasser fällt Weingeist einen Niederschlag, der 17,62 Proc. Baryt enthält. Ist überschüssige Arabinsäure vorhanden, so hält der Niederschläg 10,93 bis 11,15 Proc. Baryt und löst sich in Wasser zur schleimigen Flüssigkeit. NEUBAUER.

	Bei 100°.		NEUBAUER.
24 C	144	36,00	36,63
20 H	20	5,00	5,16
20 O	160	40,00	40,59
BaO	76,5	19,00	17,62
$2(C^{12}H^{10}O^{10})$,BaO	400,5	100,00	100,00

Arabinsaurer Kalk. — Arabisches Gummi bildet mit Kalk eine Verbindung, die durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 27, 22), und dabei 5fach-gewässerten kohlensauren Kalk absetzt. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 48, 307). Dem Strom der Voltaïschen Säule ausgesetzt, scheidet die Lösung gewässerten kohlensauren Kalk ab, unter denselben Erscheinnngen, wie Zuckerkalklösung. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 47, 12). — a. Vermischt man wässrige Arabinsäure mit überschüssigem ammoniakalischen Chlorcalcium und fällt mit Weingeist, so ist der Niederschlag nach dem Trocknen bei 100° $C^{12}H^{10}O^{10}$,CaO + $2C^{12}H^{11}O^{11}$. HECKMEIJER. — b. Kocht man Arabinsäure mit Wasser und überschüssiger Kalkmilch, so fällt Weingeist aus dem stark

alkalischen Filtrat schleimigen Niederschlag, der 8,54 Proc. Kalk hält und an der Luft Kohlensäure anzieht. NEUBAUER. — c. Durch Auflösen von Arabinsäure in Kalkwasser und Fällen mit Weingeist wird ein Niederschlag erhalten, der 2,95 Proc. Kalk hält und sich in Wasser zum alkalischen Schleim löst. Bei Anwendung von weniger Kalkwasser hält der Niederschlag 2,14 bis 2,55 Proc. Kalk und reagirt sauer oder neutral. NEUBAUER.

		Nach b.		NEUBAUER. Bei 100°.			Nach c.		NEUBAUER. Bei 100°.
24	C	144	40,90	40,45	72	C	432	43,20	43,07
20	H	20	5,68	5,70	60	H	60	6,00	6,35
20	O	160	45,46	45,31	60	O	480	48,00	47,63
	CaO	28	7,95	8,51		CaO	28	2,80	2,95
$2(C^{12}H^{10}O^{10}),CaO$		352	100,00	100,00	$6(C^{12}H^{10}O^{10}),CaO$		100,0	100,00	100,00

Das arabische und Senegal-Gummi des Handels ist wesentlich saurer arabinsaurer Kalk mit arabinsaurem Kali, daher es beim Verbrennen gegen 3 Proc. grösstentheils aus kohlensaurem Kali und Kalk bestehende Asche lässt. NEUBAUER. — Spec. Gew. des arabischen Gummi's 1,355, GUÉRIN-VARRY, 1,49 HERBERGER, des Senegalgummi's 1,43 GUÉRIN-VARRY, 1,62 HERBERGER. Röthet Lackmus. Hält im lufttrocknen Zustande hygroskopisches Wasser, das beim Erhitzen entweicht, 12,4 bis 17 Proc. betragend. Vergl. auch GÉLIS (VII, 642). Zusammensetzung der Asche des arabischen Gummi's vergl. LÖWENTHAL u. HAUSMANN (*Ann. Pharm.* 89, 112). An Weingeist gibt arab. und Senegal-Gummi 0,4 bis 0,5 Proc. Krümelzucker ab. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 39).

Arabinsaures Bleioxyd. — Aus wässrigem Arabin fällt Bleiessig weissen Niederschlag, der 30,64 Proc. Bleioxyd hält, bei 100° gelb, bei 160 bis 180° braun wird und nach langem Auswaschen noch 27 Proc. Bleioxyd hält. NEUBAUER.

	Bei 100°.		NEUBAUER.
36 C	216	30,46	30,88
30 H	30	4,23	4,33
30 O	240	33,84	34,15
2 PbO	223,4	31,46	30,64
$3(C^{12}H^{10}O^{10}),2PbO$	709,4	100,00	100,00

Gummischleim löst Bleioxyd, PESCHIER (*J. Pharm.* 3, 509) und bildet eine schwere, zusammenhängende Verbindung. BERZELIUS. Bleizucker und salpetersaures Bleioxyd fällen Gummischleim nicht, aber Bleiessig und basisch-salpetersaures Bleioxyd erzeugen [Bleiessig, selbst bei starker Verdünnung, STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 26)] reichlichen weissen Niederschlag. a. Vermischt man Gummischleim mit Bleiessig oder basisch-salpetersaurem Bleioxyd, oder fügt man zu schwach ammoniakalischem Gummischleim salpetersaures Bleioxyd, bis die alkalische Reaction verschwunden, nicht aber alles Gummi ausgefällt ist, so hält der käsige, nach dem Trocknen leicht zerreibliche Niederschlag 38,25 Proc. Bleioxyd, BERZELIUS (*Lehrb.* 3. *Aufl.* 6, 400), 37,9 bis 38,1 Proc. RIEGEL (*N. Br. Arch.* 55, 155). Tropft man Gummischleim in überschüssigen Bleiessig, so hält der Niederschlag bei 130° 37,27 Proc. Bleioxyd, wird umgekehrt Bleiessig zu überschüssigem Gummischleim gefügt, so hält er 30,25 Proc. MULDER.

Arabinsaures Kupferoxyd. — Aus der mit essigsaurem Kupferoxyd gemischten wässrigen Arabinlösung fällt Weingeist Niederschlag von der Formel $C^{12}H^{10}O^{10},CuO, C^{12}H^{11}O^{11}$. Heckmeijer. — Versetzt man wässriges arab. Gummi mit Kalilauge, dann mit Kupfervitriol, so entsteht ein blauer, in alkalischem Wasser unlöslicher, in reinem Wasser löslicher Niederschlag, der auch beim Kochen nicht schwarz wird. Trommer (*Ann. Pharm.* 39, 360).

Der himmelblaue Niederschlag ist luftbeständig, bräunt sich unter kochendem Wasser nach längerer Zeit und hält im Vacuum getrocknet 40,2 Proc. Kupferoxyd. Lassaigne (*J. chim. méd.* 18, 416). Versetzt man Gummischleim mit wenig Kupfervitriol, darauf mit überschüssiger Aetzkalilauge und erwärmt schwach, so entsteht tief lasurblaue Lösung, die beim Kochen klar und blau bleibt. Hält das Gummi (durch Weingeist ausziehbaren) Zucker, so tritt Reduction zu Kupferoxydul ein. Ludwig (*N. Br. Arch.* 82, 157). — Bei langem Kochen von Gummischleim mit wässrigem essigsauren Kupferoxyd scheidet sich ein brauner Niederschlag und beim Stehen des Filtrats rothes Kupferoxydul aus. Peschier (*J. Pharm.* 3, 509). — Gummi löst sich in wässrigem Kupferoxydammoniak, Cramer (*J. pr. Chem.* 73, 15), und scheidet aus der Lösung der Holzfaser in dieser Flüssigkeit die Holzfaser vollständig aus. Schlossberger (*Ann. Pharm.* 107, 24).

Gummilösung löst *Quecksilberoxydul* und *Quecksilberoxyd*. Peschier (*J. Pharm.* 3, 509). Sie fällt salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, nicht Quecksilberoxydsalze und *Dreifach-Chlorgold*. Pfaff. — Sie wird durch *Galläpfelaufguss* nicht gefällt. Pfaff. — Concentrirter Gummischleim wird weder durch *Indigo* noch durch *Carmin* gefärbt. Maschke (*J. pr. Chem.* 76, 47).

Arabinsäure und arabisches Gummi sind unlöslich in *Weingeist* und *Aether*. Dem arabischen Gummi entzieht Weingeist fremde Bestandtheile. — Glycerin löst arab. Gummi. Cap u. Garot (*N. J. Pharm.* 26, 81).

Anhang zur Arabinsäure und Gummi.

1. *Gummi aus Gummigutt.* — Erschöpft man Gummigutt mit Aether und absolutem Weingeist, kocht den Rückstand mit Wasser, engt ein und fällt die Lösung mit Wasser, so wird schleimiger Niederschlag erhalten, dem man durch Waschen mit Weingeist Farbstoffe entzieht — Nach dem Trocknen bei 110° und Zerreiben blassgelbes Pulver, das 44,47 Proc. C, 6,16 H und 49,37 O enthält (also $C^{12}H^{10}O^{10}$). — Liefert mit Salpetersäure Schleimsäure, mit verdünnter Schwefelsäure nach 12stündigem Kochen rothbraunen, sehr süssen, nicht gährungsfähigen Zucker. Büchner (*Ann. Pharm.* 45, 89).

2. *Gummi der Ipecacuanhawurzel.* — Man fällt aus dem Absud der Wurzel Phosphorsäure mit Bleizucker, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zersetzt den gewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag mit Hydrothion, engt das vom Schwefelblei befreite Filtrat auf die Hälfte ein, und fällt das Gummi mit Weingeist von 98 Proc. Hält 44,45 Proc. C, 6,31 H und 49,24 O. Willigk (*Wien. Acad. Ber.* 5, 190).

3. *Gummi des gegohrenen Rübensaftes.* — Man fällt Runkelrübensaft mit Weingeist, wäscht den Niederschlag, löst ihn in Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne. — Durchsichtige, glasige, kaum gefärbte Masse, dem arab. Gummi ähnlich. Hält 40,89 Proc. C, 6,10 H und 53,01 O. Kircher (*Ann. Pharm.* 31, 337).

Metagummisäure.

A. Gélis. *Compt. rend.* 44, 144; *J. N. Pharm.* 31, 216; *J. pr. Chem.* 71, 378.

FREMY. *Compt. rend.* 50, 124; *N. J. Pharm.* 37, 81; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 607.
Vergl. VII, 638.

Bildet mit Kalk verbunden das *Cerasin*, den in Wasser unlöslichen Theil des Kirsch-, Pflaumen-, Apricosen-, Pfirsich- und Mandelbaumgummi's, der nach FREMY und GÉLIS identisch ist mit der aus arabischem Gummi entstehenden unlöslichen Verbindung.

Kirschgummi ist ein Gemenge von Arabin und Cerasin nach wechselnden Verhältnissen. SCHMIDT, es hält 34,9 Proc. Cerasin, 52,1 Proc. Arabin, 1 bis 3 Proc. Asche und Wasser. GUÉRIN-VARRY. Gummi Cerasorum lässt beim Kochen mit Wasser Bassoringallerte zurück, während Gummi Persicorum sich fast ganz löst. Beide enthalten etwas Krümelzucker, letzteres auch etwas Gerbsäure. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 152). Mandelbaumgummi löst sich fast ganz in Wasser. LANDERER (*Repert.* 56, 82). — Gummi des Kirschbaumes und der oben genannten Bäume zeigt dieselbe Zusammensetzung, nahezu der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ entsprechend. GUÉRIN-VARRY. Verdunstet man Kirschgummi mit Wasser und Salzsäure, so fällt Weingeist aus der dünnflüssig gewordenen Lösung Gummi, das 44,26 Proc. C, 6,27 H und 49,47 O hält, also $C^{12}H^{10}O^{10}$ ist. SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 51, 38).

Bildung und Darstellung. 1. Schichtet man eine syrupdicke wässrige Lösung von arabischem Gummi über Vitriolöl, so ist dieselbe nach mehrstündiger Berührung in Metagummisäure verwandelt, die man abhebt, auswäscht und trocknet. FREMY. — 2. Arabisches Gummi wird durch längeres Erhitzen auf 150° in Wasser unlöslich, GÉLIS, und in metagummisauren Kalk verwandelt. FREMY. Vergl. VII, 642. — 3. Dieselbe Veränderung erleidet arabisches Gummi beim Rösten mit Oxalsäure. FREMY. — 4. Das Arabin NEUBAUER's wird durch Trocknen in Wasser unlöslich, ohne Zweifel indem es in Metagummisäure übergeht.

Aus Kirschgummi wird Cerasin erhalten durch Ausziehen des Arabin's mit Wasser von 20° und Trocknen des ungelöst bleibenden Theils im Wasserbade. So bildet es eine farblose, halbdurchsichtige, leicht zerreibliche Masse, die 8,4 Proc. Wasser hält und 1 Proc. Asche lässt. Es quillt in kaltem Wasser auf, ohne sich zu lösen, GUÉRIN-VARRY (*Ann. Chim. Phys.* 49, 274).

Hält aus arabischem Gummi mit Vitriolöl dargestellt 40,96 Proc. C, 6,02 H und 53,02 O im Mittel. FREMY. Ist wie aus NEUBAUER's Analyse des Arabins (richtiger der Metagummisäure) hervorgeht. $C^{12}H^{11}O^{11}$. KR. Vergl. VII, 641.

Metagummisäure wird durch Kochen mit *Wasser* nicht verändert, aber geht beim Kochen mit *alkalischem Wasser*, oder mit wenig *Kalk* in löslichen arabinsauren Kalk über. FREMY. Ebenso wird natürliches Cerasin, (sofern es kalkhaltig ist) GUÉRIN-VARRY, durch Erhitzen von arabischem Gummi erhaltener metagummisaurer Kalk, GÉLIS, beim Kochen mit Wasser aufgelöst. Auch die Auflösung des natürlichen Cerasins beim Kochen mit Wasser erfolgt nach Zusatz von kohlensaurem Alkali rascher und unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk. FREMY. — Beim Kochen mit *Salpetersäure* von 1,139 spec. Gew. liefert Cerasin eben so viel Schleimsäure als arab. Gummi. GUÉRIN-VARRY.

Löst sich nicht in *Weingeist*.

Bassorin.



$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$?

GUÉRIN-VARRY. *Ann. Chim. Phys.* 49, 248 und 51, 222.
MULDER. *J. pr. Chem.* 15, 297; ferner 37, 338.
SCHMIDT. *Ann. Pharm.* 51, 29.
LUDWIG. *N. Br. Arch.* 82, 33 und 153.

Traganthstoff, BUCHHOLZ. *Traganthin*, *Adraganthin*, BERZELIUS' *Pflanzenschleim* z. Th. — Der in Wasser unlösliche und darin aufquellende Theil des Bassora-, Traganth- und anderer Gummisorten. Vergl. VII, 638.

Vorkommen. Im *Gummi Bassora* oder *Kutera*, welches nach VAUQUELIN und FREMY fast ganz daraus besteht, nach GUÉRIN-VARRY 61,31 Proc. Bassorin neben Arabin, Asche und durch Weingeist ausziehbaren Bestandtheilen enthält. Vergl. über dieses Gummi GUÉRIN-VARRY, GUIBOURT (*J. chim. méd.* 8, 419; *Ann. Pharm.* 9, 225), VAUQUELIN (*Bull. Pharm.* 3, 52), LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 32). — Im *Acajougummi.* TROMMSDORFF (*N. Tr.* 22, 2, 252). — Im Gummi von *Cactus opuntia.* BAZIR u. GUIBOURT (*J. Pharm.* 20, 525), TROMMSDORFF (*N. Tr.* 19, 2, 35). — Im *Gummi Simarubae.* LUDWIG. — Im *falschen Traganthgummi.* GUIBOURT (*J. chim. méd.* 8, 419; *Ann. Pharm.* 9, 221). — Im *falschen Gummi arabicum.* N. v. ESENBECK (*Mag. Pharm.* 25, 2, 41), BRANDES (*Mag. Pharm.* 33, 4). — *Traganthgummi* hält nach BUCHHOLZ (*Taschenb.* 1815, 83) 57 Proc. Arabin und 43 Proc. Bassorin, ausserdem (jedoch nicht immer, FLASCHHOFF, *Br. Arch.* 21, 222) Stärkmehl, das braune mehr als das weisse, und bläut sich desshalb mit Iod. FROMHERZ (*Mag. Pharm.* 1826, 15, 169). PLANCHE (*J. Pharm.* 13, 25). Hält nach GUÉRIN-VARRY 53,3 Proc. Arabin, 33,1 Proc. Bassorin, 11,1 Proc. Wasser und 2,5 Proc. Asche, nach Andern wenig oder kein Arabin. Lässt 3,57 Proc. Asche, LÖWENTHAL u. HAUSMANN (*Ann. Pharm.* 89, 112), hält im Mittel 16,35 Proc. Wasser. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 38). Kochender Weingeist entzieht dem Traganth 1,56 Proc., die Lösung hielt einen Bitterstoff, nur einmal Zucker. — Ueber die microscopischen Bestandtheile des Traganths vgl. MOHL (*Bot. Zeit.* 1857, 37), HARTIG (*Entwickl. d. Pflanzenk.* 39), MASCHKE (*J. pr. Chem.* 76, 49).

Bei 17,5° getrockneter Traganth hält 40,5 Proc. C, 6,61 H und 52,89 O. HERRMANN. Bei 100 bis 110° getrockneter ausgesuchter Traganth hält 45,25 Proc. C, 6,00 H und 48,75 O, nach Abzug von 1,75 Proc. Asche. SCHMIDT.

Darstellung. Man erschöpft Traganth- oder Bassoragummi mit kaltem Wasser und trocknet den ungelöst bleibenden Rückstand. GUÉRIN-VARRY. TROMMSDORFF wendet Acajougummi an und wäscht den Rückstand noch mit Weingeist.

SCHMIDT lässt reine Traganthstücke mit kaltem Wasser übergossen 24 Stunden stehen, schüttelt die aufgequollene Masse mit salzsäurehaltigem Weingeist, bis sie zusammenballt, giesst den Weingeist von dem Klumpen ab, vertheilt denselben in Wasser, schüttelt wieder mit salzsäurehaltigem Weingeist und so fort, bis das Abfliessende keinen Rückstand mehr lässt. Er wäscht die anhängende Säure mit Weingeist fort und trocknet auf Glasplatten. So muss Arabin beigemengt bleiben, falls der Traganth davon enthält. KR.

Eigenschaften. Farbloses, halbdurchsichtiges, schwer zerreibliches Gummi, aus Traganth dargestellt schmutzigweisse Schuppen. GUÉRIN-VARRY. Geruch- und geschmacklos. Luftbeständig. — Vergl. auch MASCHKE (*J. pr. Chem.* 76, 48). — Nicht verdaulich. FRERICHS (VIII, 577).

			Guérin-Varry. a.	b.	Schmidt. Mittel. Bei 110°.	Mulder. Mittel. Bei 130—140°.
12 C	72	44,44	37,28	35,79	44,86	45,30
10 H	10	6,17	6,85	7,11	6,20	5,85
10 O	80	49,39	55,87	57,10	48,94	48,85
$C^{12}H^{10}O^{10}$	162	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

So nach Schmidt. Sein Bassorin liess noch 0,65 Proc. Asche und verlor beim weiteren Erhitzen auf 170° 5,22 Proc. Wasser, dann der Formel $C^{12}H^{9}O^{9}$ entsprechend. — a. aus Bassora-, b. aus Traganthgummi nach Abzug von Asche = $C^{10}H^{11}O^{11}$. Guérin-Varry. Isomer mit Arabinsäure und Metagummisäure, aber von beiden verschieden. Fremy (*N. J. Pharm.* 37, 81). Ist nach Mulder $C^{24}H^{19}O^{19}$; nach ihm war Schmidt's Bassorin unvollständig getrocknet.

Zersetzungen. 1. Bei 100° im Luftstrome getrockneter Traganthschleim wird beim *Erhitzen* auf 140° gelblich, verliert dabei 1,73 Proc. an Gewicht und zersetzt sich bei 150° unter stärkerer Färbung. Mulder. (Vergl. oben.) — 2. Traganth liefert bei der trockenen *Destillation* kohlensaures und brennbares Gas, Pyroschleimsäure, die etwas Ammoniak hält und lässt Kohle, kohlensauren und wenig phosphorsauren Kalk. Cruikshank. — 3. Mit *Wasser* bereiteter Traganthschleim nimmt nach mehrwöchentlichem Stehen Geruch nach saurem Kleister und Buttersäure an. Guérin-Varry. — 4. Beim Erhitzen mit *Salpetersäure* liefert Bassorin 22,6 Proc. Schleimsäure und etwas Kleesäure, Guérin-Varry, Traganth auch Aepfelsäure (Zuckersäure?) und kleesauren Kalk. Scheele. Laugier (*Ann. Chim.* 72, 82). *Conc. Salpetersäure* liefert mit Traganth Xyloïdin. Braconnot. Sie macht Bassorin in der Kälte aufquellen und bildet beim Erwärmen durch Weingeist fällbare Lösung; schwache Salpetersäure löst es nur beim Erwärmen, die Lösung ist durch Bleiessig fällbar. Trommsdorff. — 5. Bassorin wird durch kaltes *Vitriolöl* nicht verändert, durch heisses verkohlt. Guérin-Varry. Traganth verkohlt mit Vitriolöl und liefert Spuren künstlichen Gerbstoff. Hatschett. — Verdünnte Schwefelsäure löst Bassorin beim Kochen und bildet krystallisirbaren, nicht gährungsfähigen Zucker, Guérin-Varry, neben einem Gummi, dessen wässrige Lösung durch Weingeist und Bleiessig gefällt wird. In kaltem Wasser aufgequollener Traganth wird bei längerem Erwärmen oder Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Kleesäure dünnflüssig, endlich bis auf einige Flocken gelöst; aus dem Filtrat scheidet Weingeist weisses Gummi, während Traubenzucker gelöst bleibt. Das Gummi hält im Mittel 44,26 Proc. C, 6,25 H und 49,49 O. Schmidt. — 6. Bassorin wird durch Kochen mit wässrigen *Alkalien* in ein lösliches Gummi verwandelt, das dem arab. Gummi gleicht, aber sich von diesem durch die Fällbarkeit seiner Lösung durch Bleizucker unterscheidet. Fremy. — 7. Traganthschleim, mit gebranntem *Kalk* gekocht, wird anfangs gelb, nach 2 Stunden wieder farblos, während der niedergefallene Kalk gelb erscheint; die klare Flüssigkeit hält ein Kalksalz gelöst. Zeise.

Verbindungen. Bassorin löst sich nicht in *Wasser*, auch nicht in kochendem, aber quillt darin zur Gallerte auf. Wird Traganth

mit 1000 oder 1200 Th. Wasser eingeweicht und das Aufgelöste von der aufgequollenen schleimigen Masse abgegossen, so wird diese auf Zusatz von viel Wasser und Umrühren zuletzt so dünnflüssig erhalten, dass sie als zähe Flüssigkeit durchs Filter geht, indem jeder Tropfen einen Faden bildet. Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl. 6, 407). Feuchtes Bassorin vor dem Trocknen 2 Stunden mit Wasser gekocht, bildet eine farblose dünnflüssige Lösung, die sich nach dem Verdunsten nur theilweis wieder löst. Trommsdorff. Traganth gibt nach einigen Angaben nichts, nach anderen Angaben Arabin an Wasser ab. Vergl. oben.

Bassorin löst sich leicht in *Salzsäure*, in wässrigem *Ammoniak* und bleibt beim Verdunsten unverändert zurück. Trommsdorff.

Mit Bleioxyd. — Die mit viel Wasser verdünnte Traganthgallerte gerinnt mit Bleiessig, schwach mit Bleizucker. — Lässt man Traganthpulver mit kaltem Wasser übergossen 24 Stunden stehen, seiht durch Leinwand, wo nur wenig Beimengungen zurückbleiben, fällt mit Ammoniak und Bleizucker, wäscht und trocknet bei 120°, so wird Niederschlag a erhalten. Lässt man unzerkleinerten Traganth 24 Stunden in Wasser liegen, giesst die klare Flüssigkeit ab, stellt aus dem Rückstande noch zwei solcher Auszüge dar und fällt jeden einzeln mit Bleiessig, so werden die Niederschläge b, c und d erhalten. Mulder. Da die organische Substanz aller Niederschläge nahezu dieselbe Zusammensetzung hat, so schliesst Mulder, dass Traganth kein Arabin enthalte, sondern nur *einen* Bestandtheil, der nach ihm Pectinsäure ist.

Mulder.

	a.	b.	c.	d.
PbO	51,38	53,31	38,84	47,54
C	17,49	20,77	27,22	23,14
H	2,06	2,50	3,12	2,78
O	29,07	23,42	30,82	26,52
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die mit Wasser verdünnte Traganthgallerte macht *salzsaures Zinnoxyd* gerinnen, sie fällt nach Bostock *salpetersaures Quecksilberoxydul* röthlich, nach Pfaff salpetersaures *Quecksilberoxydul* und *Oxyd* weiss. Sie wird durch *Weingeist* gefällt.

Pflanzenschleim.



$C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $C^{24}H^{20}O^{20}$.

Leo Meier. *Berl. Jahrb.* 27, 2, 75.
Guérin-Varry. *Ann. Chim. Phys.* 49, 248; *Schw.* 65, 220; *N. Tr.* 26, 2, 155; Ausz. *Pogg.* 29, 50.
Mulder. *J. pr. Chem.* 15, 293; ferner 37, 334.
Schmidt. *Ann. Pharm.* 51, 29.
Nägeli u. Cramer. *Pflanzenphys. Untersuchungen.* Zürich 1855; Ausz. *Pharm. Centr.* 1855, 426.

Gelin. Mucilage. Vegetabilische Gallerte. — Hauptsächlich von Schmidt untersucht, von Mulder früher mit Pectinsäure verwechselt. Die hier unter dem Namen Pflanzenschleim zusammengefassten Substanzen zeigen untereinander einige Verschiedenheiten, die vielleicht eine weitere Theilung nöthig machen. Schmidt rechnet auch Traganth, daher vielleicht Bassorin überhaupt, zum Pflanzenschleim. Vergl. VII, 638.

Vorkommen. Ohne Zweifel ein allgemein verbreiteter Pflanzenbestandtheil. Beschrieben und untersucht aus folgenden Pflanzentheilen. Aus den Wurzeln von *Althaea officinalis*, den Knollen von *Orchis*-Arten (*Salep*-

schleim). — Aus den Samen von *Plantago Psyllium*, Lein, *Salvia*-Arten und andern Labiaten, Quitten. — Aus der Rinde und den Blättern der Linde und Ulme. — Aus Knorpeltang (*Sphaerococcus crispus*), der Pflanzenschleim bildet fast die ganze Alge, und aus Zuckertang (*Fucus saccharinus*).

Ueber Althäschleim vergl. noch TROMMSDORFF (*N. Tr.* 19, 1, 164), über Flohsamenschleim BRACONNOT (*J. chim. méd.* 17, 513; *Repert.* 75, 190), über Leinsamenschleim VAUQUELIN (*Schw.* 9, 142), LEO MEIER (*Berl. Jahrb.* 1826, 1, 71), über Ulmen- und Lindenschleim BRACONNOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 17. 352), über den Schleim kranker Ulmen auch VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 21, 43). Ueber Zuckertangschleim WITTING jun. (*J. pr. Chem.* 73, 138).

Darstellung. Man lässt Leinsamen, Flohsamen oder Quittenkörner unzerkleinert mit kaltem Wasser übergossen unter Umschütteln stehen, kolirt, kocht auf, kolirt wieder, engt im Wasserbade ein, bis Weingeist zähe Fäden fällt, versetzt mit Weingeist, presst den Niederschlag stark aus, lässt ihn in etwas Wasser aufquellen und schüttelt mit salzsäurehaltigem Weingeist, so lange dieser noch Kalksalze entzieht. SCHMIDT. MULDER. So bleibt dem Pflanzenschleim noch etwas Asche beigemengt. — Frühere Angaben über Pflanzenschleim beziehen sich meistens auf den eingedampften, oder mit Weingeist erschöpften, oder noch mit Thierkohle gekochten Absud der Pflanzentheile.

Eigenschaften. Nach dem Trocknen hornartige oder knorpelige, amorphe, meistens gefärbt erhaltene Masse. Zerreiblich. Neutral.

			SCHMIDT.	MULDER.	
				Aus Lein.	Aus Quitten.
			Bei 100—110°.	Bei 150°.	Bei 130—150°.
12 C	72	44,44	44,43 bis 44,95	44,83	45,45
10 H	10	6,16	6,12 bis 6,33	5,92	6,07
10 O	80	49,40		49,25	48,48
$C^{12}H^{10}O^{10}$	162	100,00		100,00	100,00

NÄGELI u. CRAMER.	
Aus Lein.	Aus Quitten.
44,90	46,60
6,03	6,11
49,07	47,29
100,00	100,00

SCHMIDT's und MULDER's Analysen nach Abzug von Asche, die bei SCHMIDT 0,415 bis 1,39 Proc., bei MULDER 2,04 bis 4,25 Proc. betrug. — SCHMIDT untersuchte Althä-, Flohsamen-, Knorpeltang-, Leinsamen- und Quittenschleim mit nahezu gleichen Resultaten. MULDER gibt die Formel $C^{24}H^{19}O^{19}$, und nimmt an, dass SCHMIDT's Substanzen nicht genügend getrocknet gewesen seien. Vielleicht erklärt der grössere Aschengehalt seiner Substanzen den von ihm gefundenen kleineren Wassertoffgehalt. GUÉRIN-VARRY's Analyse und zum Theil unverständliche Angaben vergl. *Ann. Chim. Phys.* 49, 248.

Zersetzungen. 1. Bei 100° im Luftstrome getrockneter Leinsamenschleim verliert bei allmählichem *Erhitzen* auf 150° 1,28 Proc. an Gewicht und bildet eine Spur Säure, weiter bis auf 170° erhitzt, verliert er noch 1,03 Proc., zeigt sich aber zersetzt. Quittenschleim verliert bei 150 0,65, bis 170° dann noch 1,04 Proc. MULDER. Bei 110° getrockneter Flohsamenschleim verliert bei 175° 5,8, Quittenschleim 4,96 Proc. SCHMIDT. — 2. Bei der *trocknen Destillation*

entwickelt Althäschleim kohlensaures und Kohlenwasserstoff-Gas, lässt brenzliches Oel und saures (ammoniakhaltiges) Destillat übergehen und lässt Kohle. Leo Meier. — 3. Beim Kochen mit verdünnten *Säuren* wird Pflanzenschleim dünnflüssig und in Gummi und Zucker zerlegt. Quittenschleim wird anfangs durch Säure coagulirt, nach einigen Stunden zerlegt, leichter ist Flohsamenschleim u. A. zerlegbar. Lässt man zerkleinerte Salepknollen in Wasser aufquellen, zerquetscht und digerirt längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so bleiben Zellenmembranen zurück, während das Filtrat Gummi und Zucker hält. Schmidt. — 4. Beim Kochen von Pflanzenschleim mit *Salpetersäure* wird Oxalsäure, nach einigen älteren Angaben auch Schleimsäure erhalten. Althäschleim liefert mit Salpetersäure Kleesäure, Meier, Schleimsäure, Trommsdorff. Flohsamenschleim liefert Kleesäure und künstliches Bitter, ohne Schleimsäure. Braconnot. Leinsamenschleim durch Ausziehen des Samens mit Wasser und Abdampfen des Auszuges erhalten, wird durch Wasser in einen unlöslichen und einen löslichen Theil zerlegt, von denen nur letzterer mit Salpetersäure Schleimsäure liefert. Guérin-Varry. Nach Vauquelin und Meier werden aus Leinsamenschleim Kleesäure, künstliches Bitter und Schleimsäure erhalten, nach Nägeli u. Cramer entsteht hauptsächlich Kleesäure und ein in verdünnter Salpetersäure und Wasser kaum lösliches, in wässrigem Kali ziemlich leicht lösliches krystallisches Pulver. Quittenschleim liefert mit Salpetersäure nur Kleesäure, Nägeli u. Cramer, ebenso Ulmenschleim. Braconnot. — Mit conc. Salpetersäure liefert Leinsamenschleim wenig Xyloïdin. Braconnot. Mit *Salpeterschwefelsäure* wird aus Pflanzenschleimen beim Erhitzen verpuffendes Product erhalten. Nägeli u. Cramer.

5. Beim Erwärmen mit *Vitriolöl* verkohlt Pflanzenschleim unter Entwicklung schwefliger Säure. Meier. Mit Vitriolöl behandelter Quittenschleim färbt sich mit *Iod* blau, Kützing, Nägeli u. Cramer, mit *Zweifach-Iodzink* nach einigen Tagen prächtig roth. Nägeli u. Cramer.

6. Ulmenschleim wird durch *Kalilauge* verdickt, beim Kochen dünnflüssig und in Gummi verwandelt. Braconnot. — 7. Beim Digeriren mit *Weizenkleber* wird Pflanzenschleim wie durch verdünnte Säuren zerlegt. Schmidt. Durch *Speichel*, *Magensaft*, *Galle* oder *Pankreassaft* wird Pflanzenschleim nicht verändert. Frerichs (VIII, 577).

Mit *Wasser* übergossen quillt Pflanzenschleim stark auf, nach Nägeli u. Cramer ohne dass eigentliche Lösung entsteht. Die entstehende Gallerte ist undurchdringlich für Weingeist, Aether, fette und flüchtige Oele. Trockner Leinsamenschleim ist in Wasser nur theilweis löslich. Quittenschleim löst sich auch nach dem Auswaschen weder in kaltem noch heissem Wasser, wenn er durch Säuren aus der wässrigen Lösung gefällt war. Schmidt. Die wässrige Lösung einiger Pflanzenschleime erstarrt gallertartig, die anderer nicht. Ueber das Aufquellungsvermögen des Quittenschleims vergl. Nägeli u. Cramer.

Durch verdünnte *Säuren* wird der wässrige Flohsamenschleim nicht verändert, aber Quittenschleim wird durch Säuren, *Alkalien* und viele *Salze* coagulirt. Schmidt. Aus dem Schleim des Zuckertangs scheiden Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure weisse Flocken ab. Witting (*J. pr. Chem.* 73, 138). — *Iod* färbt Pflanzenschleim grüngelb.

Barytwasser macht Althäschleim, Trommsdorff, Flohsamenschleim, Braconnot, Ulmenschleim, Berzelius, gerinnen. Aehnlich verhält sich *Kalkwasser*. Mit schwacher Kalilauge gekochter Salepschleim bildet nach Zusatz von wenig Chlorcalcium klare Gallerte.

SCHMIDT. — Durch *Borax* wird Pflanzenschleim nicht verdickt. SCHILLER (*Berl. Jahrb.* 1808, 186) u. A.

Durch *Bleizucker* wird Pflanzenschleim nicht oder nicht vollständig gefällt, durch *Bleiessig* vollständig niedergeschlagen. Vergl. MULDER's Analyse der Bleiniederschläge (*J. pr. Chem.* 15, 293). Der Schleim des Zuckertangs wird durch Bleizucker gefällt. WITTING.

Kupfervitriol und *schwefelsaures Eisenoxyd* verändern Pflanzenschleim nicht.

Löst sich nicht in *Weingeist* und wird durch *Gallustinctur* aus der wässrigen Lösung nicht gefällt.

Zuckerartige Stoffe $C^{12}H^{12}O^{10}$.

Pinit.



$C^{12}H^{12}O^{10}$ oder $C^{24}H^{24}O^{20}$.

BERTHELOT (1855). *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 76; *Compt. rend.* 41, 392; *J. pr. Chem.* 67, 233; *Chem. Centr.* 1855, 699. — *Chim. organique*, Paris 1860, 2, 213.

JOHNSON. *Sill. Am. J.* (2) 22, 6; *J. pr. Chem.* 70, 245; *N. Br. Arch.* 93, 54; *Chem. Centr.* 1856, 765.

Fichtenzucker. Pine-sugar. JOHNSON.

Vorkommen. Im Saft von *Pinus lambertina* Californiens. Dieser schwitzt aus den Baumstämmen, sammelt sich am Fusse derselben in mittelst Feuers erzeugten Höhlungen und erhärtet zu rundlichen Massen. BERTHELOT.

Darstellung. Aus dem rohen erhärteten Saft. 1. Durch Auflösen in Wasser, Entfärben der Lösung mit Thierkohle, freiwilliges Verdunsten des Filtrats und Umkrystallisiren aus kaltem Wasser. Die Krystalle schiessen erst nach mehrwöchentlichem Stehen der Lösungen an und wachsen langsam. BERTHELOT. — 2. Man entfärbt die heisse weingeistige Lösung mit Thierkohle und vermischt mit Aether, bis Trübung entsteht. Nach einigen Stunden erscheinen Krystalle, die man durch Umkrystallisiren reinigt. JOHNSON.

Eigenschaften. Farblose, harte, strahlige Warzen, aus mikroskopischen, unvollkommen ausgebildeten Krystallen bestehend. Schmilzt erst über 150°. Bildet im Vacuum beim Siedpunkt des Quecksilbers weisse Dämpfe, ohne zu destilliren. Schmeckt fasst so süss wie Kandiszucker. Spec. Gew. 1,52. Rotationsvermögen $[\alpha]j = 58°,6$ rechts. Neutral. BERTHELOT.

			BERTHELOT.	JOHNSON.
12 C	72	43,9	43,5	42,75
12 H	12	7,2	7,5	7,40
10 O	80	48,9	49,0	49,85
$C^{12}H^{12}O^{10}$	164	100,0	100,0	100,00

Zersetzungen. 1. Ueber 150° *erhitzt*, lässt Pinit brenzliches Wasser übergehen, wird bei 250° theilweis zur schwarzen, unlöslichen Masse, aber zersetzt sich erst bei noch höherer Temperatur vollständig mit Caramelgeruch und Entwicklung theerartiger Producte. — 2. Verkohlt auf Platinblech erhitzt und *verbrennt* vollständig. — 3. Wird durch heisse *Salpetersäure* unter Bildung von Nitroverbindungen und wenig Kleesäure zerlegt. — 4. Schwärzt sich

bei raschem Uebergiessen mit *Vitriolöl*, löst sich aber, wenn allmählich mit Vitriolöl zusammengebracht, bei mässiger Wärme, wie es scheint Pinitschwefelsäure bildend, deren lösliches Kalksalz sich beim Verdunsten seiner Lösung zersetzt. — Wird durch *verdünnte Schwefelsäure* selbst beim Sieden nicht verändert. — 5. Bildet in verschlossenen Röhren 5 Stunden mit *Tartersäure* auf 100—120° erhitzt Pinit-Tartersäure; mit *Benzoesäure* auf 200—250° erhitzt Benzoesäure-Pinitester; mit *Stearinsäure* auf 200—250° erhitzt Stearinsäure-Pinitester. — 6. Verkohlt in concentrirter wässriger Lösung mit *Zweifach-Iodphosphor* zusammengebracht theilweis und liefert flüchtiges, stark lichtbrechendes, gleichzeitig nach Aceton, Carbolsäure und salicyliger Säure riechendes Oel. — 7. Wird bei sehr starkem Erhitzen mit *Kalistücken* oder *Kalk* unter Entwicklung scharfer Dämpfe zersetzt. — 8. Reducirt heisses wässriges *salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak*. Pinit ist unveränderlich durch kochende *Kalilauge*, *Ammoniak-* oder *Barytwasser*, *weinsaures Kupferoxydkali* und *Anderthalb-Chloreisen*. Er gährt nicht mit *Hefe*.

Verbindungen. Pinit ist sehr leicht in *Wasser* löslich. Löst sich reichlich in rauchender *Salzsäure* und krystallisirt beim Abdampfen etwas gefärbt.

Wässriger Pinit löst mehr *Kalk* als reines Wasser.

Pinit-Bleioxyd. — Aus concentrirtem wässrigen Pinit fällt wässriger ammoniakalischer Bleizucker weissen, käsigen, sehr lockeren, frisch gefällt in vielem kalten Wasser löslichen Niederschlag, der durch siedendes Wasser nur theilweis unter Zersetzung gelöst wird.

	Bei 100° im Vacuum.		BERTHELOT.
12 C	144	11,8	12,5
12 H	12	2,0	2,1
10 O	80	13,0	12,6
4 PbO	446,8	73,2	72,8
$C^{12}H^{12}O^{10}$,4PbO	682,8	100,6	100,0

Wässriger Pinit löst *Bleizucker*.

Pinit löst sich kaum in *absolutem*, wenig in *gewöhnlichem siedenden Weingeist*. BERTHELOT. — Er löst sich in siedendem Weingeist. JOHNSON. Löst sich nicht in *Chloroform*. BERTHELOT.

Gepaarte Verbindungen des Pinits.

Pinit-Tartersäure.



$C^{60}H^{36}O^{70}$ oder $C^{30}H^{18}O^{35}$.

BERTHELOT. (1857.) *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 84; Ausz. *Compt. rend.* 45, 268; *Chem. Gaz.* 1857, 441; *J. pr. Chem.* 73, 159.

Acide pinitartrique.

Wird wie Dulcit-Tartersäure aus 1 At. Pinit und 3 At. Tartersäure erhalten. $C^6H^6O^5 + 3(C^8H^6O^{12}) - 6HO = C^{30}H^{18}O^{35}$. BERTHELOT.

Pinit-tartersaurer Kalk. — Verliert bei 110° = 16,8 Proc. Wasser.

	Bei 100°.		BERTHELOT.
60 C	360	30,5	29,6
42 H	42	3,5	3,6
76 O	608	51,7	51,0
6 CaO	168	14,3	15,8
$C^{60}H^{30}Ca^{6}O^{70},12HO$	1178	100,0	100,0

Benzoesäure-Pinitester.

BERTHELOT. *Chim. organique*, Paris 1860, 2, 206. — *Compt. rend.* 41, 452.

A. *Einfach.* — *Pinite monobenzoïque.* — $C^{40}H^{20}O^{14}$.

Man erhitzt Pinit mit Benzoesäure einige Stunden im verschlossenen Rohr auf 200—250°, sättigt überschüssige Benzoesäure mit wässrigem kohlensauren Kali, schliesslich mit einem Stückchen Aetzkali, mischt die Flüssigkeit mit gleichviel Aether, giesst nach ruhigem Stehen die aufschwimmende ätherische Lösung ab und verdampft sie nach der Behandlung mit Beinkohle erst im Wasserbade, darauf im stark erhitzten Sandbade. $2C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} = C^{40}H^{20}O^{14} + 4HO$. Festes Harz. Neutral. Wird in absolutem Weingeist gelöst durch *Salzsäuregas* in Benzoevinester und langsam krystallisirenden Pinit zerlegt. Wird durch Kalk bei 100° langsam in benzoesauren Kalk und Pinit zerlegt. — Unlöslich in *Wasser*. Löslich in *absolutem Weingeist* und in *Aether*. BERTHELOT.

B. *Zweifach.* — *Pinite dibenzoïque.* — $C^{68}H^{32}O^{22}$.

Man erhitzt Einfach-Benzoesäure-Pinitester mit Benzoesäure auf 200—250° und reinigt das Product von überschüssiger Benzoesäure wie A. ($4C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} = C^{68}H^{32}O^{22} + 4HO$.) Fest. Neutral. Unlöslich in *Wasser*. Löslich in Aether. BERTHELOT.

Quercit.



$C^{24}H^{24}O^{20}$ oder $C^{12}H^{12}O^{10}$.

BRACONNOT. (1849.) *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 392; *J. pr. Chem.* 49, 232; *Pharm. Centrbl.* 1850, 92.

DESSAIGNES. *Compt. rend.* 33, 308 und 462; *Ann. Pharm.* 81, 103 und 251; *Pharm. Centrbl.* 1851, 746 u. 959.

Eichelzucker. — Quercin nannte SCATTERGOOD (*Repert.* 34, 146) Krystalle aus *Quercus falcata*, GERBER (*N. Br. Arch.* 34, 167) Krystalle aus Eichenrinde, deren Natur nicht festgestellt ist.

Von BRACONNOT 1859 in den Früchten von *Quercus racemosa* und *Q. sessiliflora* (VIII, 77) aufgefunden, von DESSAIGNES als eigenthümlich erkannt und untersucht.

Darstellung. Man fällt aus dem wässrigen Auszug zerstossener Eicheln unter Erwärmen die gelöste Gerbsäure mit Kalk, lässt das Filtrat nach Hefezusatz gähren, um den gährungsfähigen, die Abscheidung des Quercits hindernden Zucker zu zerstören, verdampft das Filtrat zum Syrup, wäscht die daraus nach einiger Zeit sich ausscheidenden Krystalle mit kaltem Weingeist und krystallisirt sie

aus Wasser oder schwachem Weingeist um. DESSAIGNES (*N. J. Pharm.* 25, 30).

Eigenschaften. Harte, zwischen den Zähnen krachende, luftbeständige Krystalle, dem 2- und 1-gliedrigen System angehörend. Rhombische Säule u, Fig. 99, die stumpfe Kante abgestumpft durch t (Fig. 97); dazu kommt oben die schiefe Endfläche i und unten die Fläche f, Fig. 94, und die schiefe Säule α. . u vertical gestreift. Die Flächen ungleich ausgedehnt. u:u vorn = 106° 30′; u:t 143° 15′; t:i = 111° 3′; t:f = 122° 40′. i:f nach hinten = 126° 17′ berechnet, = 126° 38′ (ungefähr) beobachtet; α:α über i = 108° 52′ berechnet, = 109° 5′ beobachtet; α:i = 144° 26′ berechnet, = 144° 28′ beobachtet; u:i = 106° 44′ berechnet, = 106° 15′—50′ beobachtet; u:f = 115° 37′ berechnet, = 115° 15′ (ungefähr) beobachtet. SENARMONT (*Rammelsberg Handbuch* 224). — Unveränderlich bei 215°; schmilzt bei 235°, sublimirt theilweis, während vom Zurückbleibenden ein kleiner Theil verkohlt. DESSAIGNES. — Schmeckt süss. Molecularrotationsvermögen rechts, $[\alpha]_j$, = 33,5°. BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 218).

			DESSAIGNES. a.	b.
24 C	144	43,90	43,74	43,69
24 H	24	7,31	7,53	7,71
20 O	160	48,79	48,73	48,60
$C^{24}H^{24}O^{20}$	328	100,00	100,00	100,00

a. Aus Nitroquercit. DESSAIGNES.

Zersetzungen. 1. Wird durch heisse *Salpetersäure* in Kleesäure, nicht in Schleimsäure verwandelt. BRACONNOT. DESSAIGNES. — 2. Bildet mit *Vitriolöl* zusammengerieben farblose Lösung, welche eine gepaarte Säure enthält, deren Kalksalz nicht krystallisirt. — 3. Wird durch *Salpeter-Schwefelsäure* in Nitroquercit verwandelt. DESSAIGNES. Nitroquercit ist ein weisses amorphes Harz, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Weingeist, das in weingeistiger Lösung mit Hydrothion behandelt unter Ausscheidung von Schwefel zu Quercit reducirt wird. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 33, 462; *Ann. Pharm.* 81, 251). — 4. Bildet beim Erhitzen mit *Tartersäure* Quercit-Tartersäure, BERTHELOT (*Compt. rend.* 45, 268), mit *Benzoesäure* und *Stearinsäure* Benzoe- und Stearinsäure-Quercitester. BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 209).

Unveränderlich durch kochende Kalilauge, essigsaures und Kupferoxydkali, nicht gährungsfähig mit Hefe oder Käs. DESSAIGNES.

Verbindungen. Löst sich in 8 bis 10 Th. kaltem *Wasser*. Wässriger Quercit löst wenig *Kalk*.

Mit Baryt. — Löst man 2 At. Quercit ($C^{24}H^{24}O^{20}$ = 1 At.) mit 4 At. Baryt in Wasser, so krystallisirt beim Erkalten, dann noch auf Zusatz von Weingeist viel Barythydrat, nach dessen Entfernung gummiartige Lösung bleibt, die im Vacuum nicht krystallisirt. — Hält nach dem Trocknen im Vacuum 29,41 Proc. Baryt und verliert bei 150° 5,92 Proc. Wasser, ist also wohl $C^{24}H^{24}O^{20}, 2BaO + 4HO$ (Rechnung 29,59 Proc. BaO; 6,96 Proc. HO). DESSAIGNES.

Aus warmem mit Ammoniak versetztem *Bleiessig* fällt wässriger Quercit starken weissen Niederschlag, der auch beim Erkalten nicht krystallisch wird. DESSAIGNES.

Quercit löst sich in heissem schwachen *Weingeist*.

Gepaarte Verbindungen des Quercits.

Quercit-Tartersäure.



$C^{44}H^{32}O^{54}$ oder $C^{22}H^{16}O^{27}$.

BERTHELOT. (1857.) *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 82; Ausz. *Compt. rend.* 45, 268; *N. J. Pharm.* 33, 95; *Chem. Gaz.* 1857, 441; *J. pr. Chem.* 73, 159.

Acide quercitartrique.

Wird wie Dulcit-Tartersäure aus Quercit und Tartersäure erhalten. $C^{12}H^{12}O^{10}+4C^{8}H^{6}O^{12}=C^{44}H^{32}O^{54}+4HO$.

Quercit-tartersaurer Kalk verliert bei 110° 16,1 Proc. Wasser. BERTHELOT.

	Bei 100°.		BERTHELOT.
44 C	264	30,0	31,0
30 H	30	3,4	3,9
52 O	416	47,4	47,3
6 CaO	168	19,2	17,8
$C^{44}H^{26}Ca^{6}O^{54},4HO$	878	100,0	100,0

Benzoesäure-Quercitester.

BERTHELOT. *Chim. organiq.* Paris, 1860, 2, 220. — *Compt. rend.* 41, 452.

Benzoesäure-Quercit. Quercite benzoïque. — $C^{40}H^{20}O^{14}$?

Wie Einfach-Benzoesäure-Pinitester durch mehrstündiges Erhitzen von Quercit mit Benzoesäure gegen 200° im verschlossenen Rohr zu erhalten. — Fest, neutral. — Wird in absolutem Weingeist gelöst durch *Salzsäuregas* in Benzoevinester und Quercit zerlegt. Wird durch *Bleioxyd* in Benzoesäure und Quercit zersetzt. — Unlöslich in *Wasser*, löslich in *Aether*. BERTHELOT.

Milchzucker.



$C^{24}H^{22}O^{22}$, oder $C^{12}H^{11}O^{11}$.

LICHTENSTEIN (1772). *Abhandl. vom Milchzucker.* Braunschw. 1772.
CRUIKSHANK. *Scher. J.* 3, 293.
HERMBSTÄDT. *Crell. N. Entd.* 5, 31.
BOUILLON LAGRANGE u. VOGEL. *J. Phys.* 72, 208; *Schw.* 2, 342; *Gilb.* 42, 135.
BERZELIUS. *Ann. Chim.* 95, 67.
BAUMANN. *N. Br. Arch.* 37, 47.
HAGEN. *Pogg.* 71, 532; *J. pr. Chem.* 42, 470.
A. BENSCH. *Ann. Pharm.* 61, 221.
POGGIALE. *Compt. rend.* 28, 505; *N. J. Pharm.* 15, 413; *J. pr. Chem.* 47, 13; *J. chim. méd.* 25, 364.
BRENDECKE. *N. Br. Arch.* 79, 88.
KRAUSE u. STÄDELER. *Mitth. d. naturf. Gesellsch. in Zürich* 1854, 473; *Chem. Gaz.* 1855, 67; *Pharm. Centr.* 1854, 936; *Lieb. Kopp's Jahresber.* 1854, 746.
A. LIEBEN. *Wien. Acad. Ber.* 18, 180; *Chem. Centr.* 1856, 567; *J. pr. Chem.* 68, 407.
PASTEUR. *Compt. rend.* 42, 347; *Chem. Centr.* 1856, 253; *Inst.* 1856, 91; *J. pr. Chem.* 68, 427.

DUBRUNFAUT. *Compt. rend.* 42, 228; *Chem. Centr.* 1856, 233; *Inst.* 1856, 61; *J. pr. Chem.* 68, 422.
LUBOLDT. *J. pr. Chem.* 77, 282; Ausz. *Chim. pure* 2, 41; *N. J. Pharm.* 36, 306.

Lactine, PASTEUR. *Lactose*, DUMAS, aber verschieden von der Lactose PASTEUR's (vergl. unten). — Bereits 1619 von FABRIZIO BARTHOLETTI aus Molken dargestellt, daher *Manna* oder *Nitrum seri lactis* und später *Galacticum Bartholetti* von BERGMANN. Von LUDOVICO TESTI 1698 als Arznei empfohlen.

Vorkommen. In der Milch der Säugethiere. Nach DUMAS (*Compt. rend.* 21, 707) bei Fleischfressern nur nach stärkmehl- oder zuckerhaltiger Nahrung, was BENSCH widerlegte. — Rahm hält weniger Milchzucker als die Milch, aus der er gewonnen ist. HOPPE (*Virchow's Arch.* 17, 417). Ueber den Gehalt der Milch an Milchzucker vergl. VIII, 260, über Bestimmung von Milchzucker VIII, 253, und unten; über optische Bestimmungen mit Hülfe des Rotationsvermögens auch POGGIALE (*Compt. rend.* 28, 584; *Ann. Pharm.* 52, 116).

Im Eiweiss bebrüteter Hühnereier findet sich Milchzucker nach WINCKLER (*Repert.* 92, 46; *Chem. Gaz.* 90, 280), nicht nach LEHMANN (VIII, 285). Im *Chylus* glaubt BRANDE Milchzucker gefunden zu haben. Vergl. VIII, 221. BRACONNOT's Milchzucker der Eicheln ist Quercit (VII, 657). — Nach SIMON (*Die Frauenmilch*, Berlin 1838; Ausz. *Berzelius' Jahrb.* 19, 714) schmeckt Milchzucker der Frauenmilch süsser als gemeiner Milchzucker, ist weniger schmelzbar und liefert mit Salpetersäure weniger Schleimsäure, bei übrigens gleichen Eigenschaften.

Darstellung. Wird Milch behufs Bereitung von Käse mit Lab in Berührung erhalten, so gerinnt sie unter Abscheidung von Quarkkäse. Die von diesem getrennte Flüssigkeit, die Molken, zur Honigdicke verdunstet, lassen nach längerer Ruhe an einem kühlen Ort Milchzucker anschiessen, der durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Klären und Krystallisiren (zuletzt durch wiederholtes Fällen seiner wässrigen Lösung mit Weingeist, STÄDELER u. KRAUSE), rein erhalten wird.

Zum Nachweis von Milchzucker erhitzt man mit 3 Th. Wasser verdünnte Milch mit wenigen Tropfen Essigsäure zum Sieden, filtrirt, dampft das Filtrat mit kohlensaurer Magnesia ein, entzieht dem trocknen Rückstand durch Weingeist das darin Lösliche und erschöpft das ungelöst Gebliebene mit heissem Wasser, worauf nach dem Verdunsten der letzteren Lösung zum Syrup Milchzucker krystallisirt. BENSCH.

Eigenschaften. Vergl. gewässerten Milchzucker. Der krystallisirte Milchzucker anhaltend auf 140—145° erhitzt, verwandelt sich unter Verlust von 1 At. Wasser in wasserfreien Milchzucker. STÄDELER u. KRAUSE. Rotationsvermögen rechts $[\alpha]j = 59{,}3$, BERTHELOT, $= 60{,}28$. BIOT (*Compt. rend.* 42, 349).

	Bei 140 bis 150°.		STÄDELER u. KRAUSE.	LIEBEN.
12 C	72	42,11	41,95	41,87
11 H	11	6,43	6,51	6,53
11 O	88	51,46	51,54	51,60
$C^{12}H^{11}O^{11}$	171	100,00	100,00	100,00

So nach STÄDELER u. KRAUSE. Frühere Formeln für (krystallisirten) Milchzucker $C^{10}H^{8}O^{8},2HO$, BERZELIUS, $C^{12}H^{12}O^{12}$, LIEBIG, $C^{24}H^{19}O^{19},5HO$ oder $C^{12}H^{10}O^{10},2HO$ nach Anderen. BERZELIUS betrachtete den unter Verlust von 12 Proc. geschmolzenen Milchzucker als wasserfrei.

Zersetzungen. 1. Bei 150° getrockneter Milchzucker färbt sich beim Erhitzen auf 160° gelb, entwickelt Geruch nach Caramel, STÄ-

DELER u. KRAUSE, und verliert wenig an Gewicht. Auf 175° oder darüber erhitzt, verwandelt sich Milchzucker unter Gewichtsverlust (13 Proc. vom krystallisirten betragend) theilweis in ein Gemenge von Lactocaramel und einer in Wasser unlöslichen Substanz, welches dann bei 203°,5 schmilzt. LIEBEN. Krystallisirter Milchzucker schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen, verliert 12 Proc. Wasser und erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse, die in Wasser gelöst das verlorene Wasser wieder aufnimmt. BERZELIUS. Beim Schmelzen wird unter Verlust von 13,3 Proc. Wasser eine braune Masse erhalten. VAUQUELIN (*Bull. Pharm.* 3, 49). Beim Rösten wird Milchzucker braun und zähe und in ein Gemenge von $^1/_4$ Schleimzucker und $^3/_4$ Gummi, SCHILL (*Ann. Pharm.* 31, 152), in Caramel verwandelt, VAUQUELIN. Das durch Erhitzen von Milchzucker entstehende braune Product liefert mit Salpetersäure noch Schleimsäure, wie unveränderter Milchzucker. GÉLIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 355). — Erhitzt man im verschlossenen Rohr ein Gemenge von 1 At. Milchzucker, 4 At. *Brom* und Wasser auf 100°, so entweichen beim Oeffnen aus der farblos gewordenen Flüssigkeit Kohlensäure und Hydrobrom mit Geruch nach Bromvinafer. Das rückbleibende bromhaltige Product ist sehr sauer, in der Hitze unter Freiwerden von Brom zerlegbar und nicht rein zu erhalten. Trägt man in dasselbe frisch gefälltes Silberoxyd, bis die saure Reaction verschwunden, und filtrirt, so wird die bromfreie Lösung eines Silbersalzes erhalten, die mit Hydrothion von Silber befreit und verdunstet einen sauren Syrup zurücklässt. Diese Säure bildet mit Ammoniak ein gut krystallisirendes, durch Bleiessig fällbares, mit den übrigen Basen unkrystallisirbares Salz. HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 119, 281). 2. Bei der *trocknen Destillation* von Milchzucker werden kohlensaures und brennbares Gas, wässrige Essigsäure, brenzliches Oel und Kohle erhalten. CRUIKSHANK. Das saure wässrige Destillat beträgt 61 Proc., ist weniger flüssig als das vom Rohrzucker erhaltene und reichlicher durch Weingeist fällbar. VAUQUELIN. — 3. Im *offenen Feuer* erhitzt, bläht sich Milchzucker auf, wird braun, zähe, entwickelt Geruch nach gebranntem Zucker und verbrennt mit weisser Flamme, viel Kohle lassend. BOUILLON u. VOGEL.

4. Leitet man über mit Platinschwamm gemischten Milchzucker *Sauerstoffgas*, so wird er bei 250° völlig in Kohlensäure und Wasser zerlegt. REISET u. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 285). Durch *Ozon* wird Milchzucker nicht verändert. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 110, 86).

5. Färbt sich beim Erhitzen seiner *wässrigen* Lösung im zugeschmolzenen Rohr gelb, endlich dunkelbraun und lässt beim Verdunsten sauren zerfliesslichen Syrup, der auch nach Monaten nicht krystallisirt. Die Zersetzung erfolgt langsam bei 100°, rascher bei 130°; bei 105 — 110° erfolgt sie auch dann, wenn die Luft völlig ausgeschlossen und durch Wasserstoff ersetzt ist. Hat dabei die Luft Zutritt, so wird Sauerstoff verschluckt und (ein kleineres Maass) Kohlensäure entwickelt. F. HOPPE (*Chem. Centr.* 1860, 54). Als VOHL (*Ann. Pharm.* 105, 334) concentrirte Milchzuckerlösung im zugeschmolzenen Rohr auf fast 200° erhitzte, fällte Weingeist aus der erkalteten braunen Flüssigkeit keinen Milchzucker mehr, aber schied in grosser Menge hinzugesetzt Krystalle von Traubenzucker (Lactose?) aus. — Bei Mittelwärme bleibt concentrirte Milchzuckerlösung unverändert bei Luftabschluss, aber säuert sich bei Luftzutritt in einem Jahre und erzeugt Traubenzucker. LIEBEN.

6. Liefert beim Destilliren mit *2fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* Aldehyd. GUCKELBERGER (*Ann. Pharm.* 64, 98).

7. Beim Destilliren von wässrigem Milchzucker mit *Iod* und 2fach-kohlensaurem Kali wird Iodoform erhalten. Millon (*Compt. rend.* 21, 828; *J. pr. Chem.* 37, 53). — Im *Chlorgase* färbt sich Milchzucker unter Bildung von Salzsäure und Kohlensäure roth, dann schwarz. Aus der wässrigen Lösung des Rückstandes fällt Weingeist unveränderten Milchzucker. Beim Durchleiten von Chlorgas durch warmen conc. wässrigen Milchzucker wird eine salzsäurehaltige Flüssigkeit erhalten, aus der dem Milchzucker ähnliche, aber saure Krystalle anschiessen. Bouillon u. Vogel.

8. Mit concentrirter *Salpetersäure* bildet Milchzucker kein Xyloïdin, aber eine sehr bittere Materie. Braconnot. — Beim Erhitzen mit dem mehrfachen Gewicht mässig verdünnter Salpetersäure wird Milchzucker zerlegt unter Bildung von Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und den Zersetzungsproducten der Salpetersäure.

Erwärmt man 1 Th. Milchzucker mit $2\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser bis zur Lösung, so erfolgt bald lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und den Zersetzungsproducten der Salpetersäure, dann bei fortgesetztem Erwärmen Abscheidung von Schleimsäure. Aus der Mutterlauge wird nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ der früher angewandten Salpetersäure, schwachem Sieden und Einengen noch mehr Schleimsäure, im Ganzen $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Milchzuckers betragend, erhalten. Die jetzt bleibenden Mutterlaugen und Waschwasser unter öfterem Zusatz von Salpetersäure gekocht, so lange sich herausgenommene Proben beim Uebersättigen mit Kalilauge noch bräunen, halten Weinsteinsäure (wohl durch Zersetzung der Zuckersäure gebildet, Liebig), Oxalsäure und wenig Zuckersäure, welche letztere sich in grösster Menge unmittelbar nach Abscheidung der Schleimsäure vorfindet. Liebig (*Ann. Pharm.* 113, 1). Die Weinsteinsäure scheint in der salpetersauren Lösung als Metatartersäure (V, 431) vorhanden zu sein und erst später in krystallisirbare Weinsteinsäure überzugehen. Erdmann (*J. pr. Chem.* 79, 135). Schleimsäure wird besonders bei verdünnter Salpetersäure und nicht zu starkem Erhitzen erhalten, während Kohlensäure und Kleesäure in dem Maasse auftreten, als erstere abnimmt. Liebig (*Pogg.* 31, 349). — Bei Anwendung von salzsäurehaltiger Salpetersäure entweicht beim Erhitzen mit Milchzucker eine flüchtige Cyanverbindung. Liebig.

Die Salpetersäure wirkt auf Milchzucker in zweierlei Weisen. a. Sie verwandelt die Hauptmenge des Milchzuckers in Schleimsäure, die dann selbst weiter unter Bildung von Weinsteinsäure zerlegt wird. — b. Der kleinere Theil des Milchzuckers wird durch Salpetersäure wie durch andere Säuren in Traubenzucker verwandelt und liefert alsdann (wie dieser) Zuckersäure, die ebenfalls bei anhaltender Einwirkung der Salpetersäure in Weinsteinsäure übergehen kann. Heintz (*Berl. Acad. Ber.* 1860, 283; *Chem. Centr.* 1860, 726). Aber verdünnte Säuren verwandeln Milchzucker nicht in Traubenzucker, sondern in *Lactose* und diese liefert mit Salpetersäure keine Zuckersäure, sondern noch 1 Mal so viel Schleimsäure wie Milchzucker. Kr.

Behandelt man Milchzucker wie zur Darstellung von Schleimsäure mit Salpetersäure, so wird das Rotationsvermögen der Lösung nach rechts anfangs auf $\frac{13}{10}$ des ursprünglichen gesteigert, nimmt dann ab und verschwindet völlig, worauf die Flüssigkeit nach einiger Zeit aufs Neue ein Rotationsvermögen nach rechts erlangt, das $\frac{1}{4}$ von dem des ursprünglichen beträgt. Auch dieses verschwindet bei fortgesetztem Einwirken der Salpetersäure, ohne wieder zu erscheinen. Dubrunfaut.

Erhitzt man Milchzucker mit 1 Th. Wasser und $\frac{1}{6}$ Salpetersäure von 30° B., so lässt die unter Freiwerden von Kohlensäure und Salpetergas entstehende Lösung beim Verdunsten eine gelbe Masse (in heissem, nicht in kaltem Weingeist löslich, aus der heissen Lösung als gelbes Pulver niederfallend), die weder Kleesäure noch Aepfelsäure hält und Baryt-, Kalkwasser und Bleizucker nicht fällt. Bouillon u. Vogel.

HEINTZ' Ansicht, dass die Weinsteinsäure des Milchzuckers aus der Schleimsäure stamme, ist unrichtig, denn die optisch inactive Schleimsäure liefert mit Salpetersäure Traubensäure, während Milchzucker Rechtsweinsteinsäure liefert, welcher nur sehr wenig Traubensäure beigemengt ist. CARLEN (*Compt. rend.* 53, 343).

8. Mit *Vitriolöl* übergossen färbt sich Milchzucker braun und verkohlt bei 100°. — *Verdünnte Schwefelsäure* lässt ihn in der Kälte auch nach Wochen unverändert, BENSCH, aber verwandelt ihn beim Erhitzen unter Vermehrung des Rotationsvermögens um $^3/_{10}$ theilweis in einen eigenthümlichen gährungsfähigen Zucker (PASTEUR's *Lactose*) und theilweis in eine rechtsdrehende, nicht gährungsfähige Substanz. DUBRUNFAUT. Die entstehende Lactose wurde früher für Traubenzucker gehalten, BOUCHARDAT erkannte zuerst ihre Verschiedenheit. (*Berthelot's Chim. organ.* 2, 249). — Zu dem Zeitpunkte in Gährung versetzt, wo das Rotationsvermögen auf $^{13}/_{10}$ des ursprünglichen gestiegen ist, kann die Flüssigkeit 37 Proc. vom kryst. Milchzucker an Weingeist liefern, bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure tritt keine Aenderung des Rotationsvermögens, aber Zersetzung des Zuckers ein. DUBRUNFAUT. Nach PERSOZ (*J. chim. méd.* 9, 419; *Berz. Jahresber.* 14, 380) wird das Rotationsvermögen des Milchzuckers durch Zusatz von Säuren vermehrt, durch Aufkochen vermindert und ist dann am kleinsten, wenn der Milchzucker gährungsfähig geworden.

9. Durch Uebergiessen mit *Salpeterschwefelsäure* und Fällen der Lösung mit Wasser wird aus Milchzucker eine bei 75°, REINSCH, noch nicht bei 100°, VOHL, verpuffende Verbindung (*Nitrolactid*) erhalten, die aus Weingeist in perlglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 100° ihr Krystallwasser nicht verliert und bei anhaltendem Kochen ihrer weingeistigen Lösung unter Verlust von Wasser und Aufnahme von Weingeist amorph wird. VOHL (*Ann. Pharm.* 70, 368) REINSCH (*Jahrb. pr. Pharm.* 18, 102). Die aus Milchzucker entstehenden Nitroverbindungen verhalten sich beim Erhitzen wie Trinitrodulcit. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 51, 258).

10. Färbt sich mit conc. *Salzsäure* braun und schwarz, und wird durch Kochen mit verdünnter in Zucker verwandelt. A. VOGEL. — 11. Färbt sich mit *Phosphorglas* zusammengerieben roth, ohne Verkohlung, A. VOGEL (*J. Pharm.* 1, 199), mit feuchter *Arsensäure* braun. ELSNER. Verhält sich gegen *arsenige Säure* wie Rohrzucker. BAUMANN. — 12. Wird durch Kochen mit wässriger *Iodsäure* langsam oxydirt. MILLON (*Compt. rend.* 19, 271). — 13. Mit 2 Th. *chlorsaurem Kali* zusammengerieben, wird er durch Vitriolöl entzündet. BOUILLON u. VOGEL.

14. *Essigsäure* vermag auch beim Erhitzen den wässrigen Milchzucker nicht in Traubenzucker (Lactose) zu verwandeln. A. VOGEL. STRUCKMANN u. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 97, 152). — 15. Bei 50—60-stündigem Erhitzen von Milchzucker mit *Eisessig*, *Buttersäure* oder *Weinsteinsäure* auf 100—120° werden unter Austritt von Wasser Verbindungen erhalten, denjenigen entsprechend, die Traubenzucker unter denselben Umständen liefert. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 82 und 60, 98).

Erhitzt man Tartersäure mit Milchzucker und behandelt das Product, wie beim Dulcit angegeben, so werden unter wenig verschie-

denen Umständen zwei Verbindungen erhalten. a. *Acide galactoso-tetratartrique*, $C^{44}H^{30}O^{54}$, ist durch Austritt von 3 At. Wasser aus 1 At. Milchzucker und 4 At. Tartersäure entstanden. $C^{12}H^{11}O^{11} + 4C^8H^6O^{12} - 3HO$. Ihr Kalksalz verliert bei 110° 19,2 Proc. Wasser und hält dann 27,3 Proc. C, 5,2 H und 17,2 Proc. Kalk, der Formel $C^{44}H^{24}Ca^6O^{54} + 10$ Aq. (Rechn. 28,3 C, 3,6 H, 18,0 CaO) entsprechend. — b. *Acide trigalacto-tetratartrique*, $C^{68}H^{46}O^{70}$, durch Austritt von 7 At. HO aus 3 At. Milchzucker und 4 At. Tartersäure. $3C^{12}H^{11}O^{11} + 4C^8H^6O^{12} - 7HO$. Hält in dem bei 110° getrockneten Kalksalz (das weinsteinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt, mit Salpetersäure viel Schleimsäure liefert) 34,1 Proc. C, 4,5 H und 9,2 Kalk ($C^{68}H^{42}Ca^4O^{70}$ + 10 Aq. = 34,6 C, 4,4 H, 9,5 CaO). Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 82; Ausz. *Compt. rend.* 45, 268; *J. pr. Chem.* 73, 159; *Chem. Gaz.* 1857, 441. *Chim. organ.* 2, 296).

14a. Beim Erhitzen von Milchzucker mit wässrigem *Ammoniak* im zugeschmolzenen Rohr wird braunes stickstoffhaltiges Product erhalten, dem des Rohrzuckers entsprechend. P. Thenard. (*Par. Soc. Bull.* 1861, 42).

15. Mit *Kalium* oder *Natrium* erhitzt, verkohlt Milchzucker unter schwacher Lichtentwicklung Alkali bildend. Gay-Lussac u. Thenard. — 16. Beim Zusammenreiben mit gleichviel *Kalihydrat* bleibt kryst. Milchzucker unverändert, aber auf Zusatz von ½ Th. Wasser erhitzt sich die Masse auf 115° und bildet eine braune Lösung. Diese enthält Kohlensäure, Essigsäure und eine braune, fade und bitter schmeckende, in Weingeist und Aether unlösliche Materie, die an der Luft zerfliesst, durch Chlor entfärbt wird und mit Zinn-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen Niederschläge erzeugt. Bouillon u. Vogel. Erhitzt man Milchzucker mit überschüssigem Alkali auf 100°, so werden 1½ At. des Alkali's durch 1 At. Milchzucker (C^{12}) gesättigt. Dubrunfaust. Wird bei stärkerem Erhitzen mit 4 bis 5 Th. Kalihydrat und wenig Wasser unter Entweichen von Wassertoffgas und Bildung von Kleesäure zerlegt. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 41, 398).

16. Mit *Kalkhydrat* und Wasser zusammengerieben, bildet Milchzucker unter Wärmeentwicklung eine braune Flüssigkeit, aus der Weingeist braunen, dicken Syrup fällt, während essigsaurer Kalk gelöst bleibt. Vergl. auch Verbind.

17. Durch *übermangansaures Kali* wird Milchzucker nicht verändert. Monier (*Compt. rend.* 46, 425; *J. pr. Chem.* 73, 478).

18. Versetzt man wässrigen Milchzucker mit *Kupfervitriol* [*Kupferoxydhydrat*, Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 47, 17; *Berz. Jahresber.* 12, 321), *Chlorkupfer* oder *essigsaurem Kupferoxyd*, Baumann], dann mit überschüssigem Kalihydrat, so entsteht [wenn auf 5 At. Kupferoxyd mindestens 2 At. Milchzucker ($C^{12}H^{11}O^{11}$,HO) vorhanden sind, Städeler u. Krause], eine tief blaue, klare Lösung, die beim Erhitzen Kupferoxydul abscheidet, Trommer (*Ann. Pharm.* 39, 360), während der Milchzucker bei überschüssigem Kupferoxyd in Gallactinsäure, bei ungenügendem Kupferoxyd auch in Pectolac-

tinsäure verwandelt wird. BÖDEKER u. STRUCKMANN (*Ann. Pharm.* 100, 264; *J. pr. Chem.* 70, 420).

Auch ohne Zusatz von Kali werden essigsaures (nicht nach BAUMANN) und salpetersaures Kupferoxyd bei Siedhitze durch Milchzucker reducirt. A. VOGEL. BUCHNER. Mit letzterem Salze entsteht nach A. VOGEL und BUCHNER, mit Kupferoxydhydrat und Kali nach BECQUEREL neben Kupferoxydul auch Metall. — Aus Cyankupferkalium scheidet Milchzucker kein Oxydul. BAUMANN.

Fügt man zu der Lösung des Kupfervitriols soviel Weinsteinsäure, dass beim Uebersättigen mit Kalihydrat alles gelöst und auch beim Kochen kein Kupferoxyd oder Kupferoxydul abgeschieden wird (wozu nach STÄDELER u. KRAUSE auf 1 At. Kupferoxyd 3 At. Weinsteinsäure erforderlich sind), dann noch 8 At. Kalihydrat, so wird aus der neutralen Lösung durch Milchzucker bei Siedhitze kein Oxydul ausgeschieden. Fügt man auf je 1 At. Kupferoxyd noch 1 At. Kalihydrat hinzu, so erfolgt beim Erwärmen der milchzuckerhaltigen Lösung auf 60° Trübung, dann Ausscheidung eines gelblichen Niederschlages, der beim Kochen schmutzig orangefarben wird; erst bei Gehalt der Lösung von 3 At. freiem Alkali auf 1 At. Kupferoxyd wird beim Erhitzen mit Milchzucker schweres, leicht zu Boden fallendes Kupferoxydul abgeschieden. STÄDELER u. KRAUSE.

Aus diesen oder ähnlich bereiteten (vergl. beim Traubenzucker) Lösungen werden durch 1 At. Milchzucker ($C^{12}H^{11}O^{11},HO$) 7 At. Kupferoxyd reducirt. RIGAUD (*Ann. Pharm.* 90, 297). STÄDELER u. KRAUSE. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 104, 330). Nach BÖDEKER's früheren Bestimmungen (*N. Zeitschr. f. rat. Med.* 6, 201; *Lieb. Kopp Jahresber.* 1855, 818) reducirt 1 At. Milchzucker 7,5, nach seinen späteren Bestimmungen $6^6/_7$ At. Kupferoxyd (*Ann. Pharm.* 100, 264). Die Menge des reducirten Kupferoxyds ist beeinflusst durch die Dauer des Kochens und schwankt zwischen 7,62 und 7,96 At., daher man ihn behufs seiner Bestimmung mit weinsteinsaurem Kupferoxydkali in Traubenzucker (Lactose) umwandelt. FEHLING (*Ann. Pharm.* 104, 79). Vergl. über Milchzuckerbestimmungen mittelst weinsteinsauren Kupferoxydkalis ausser den angegebenen Quellen: POGGIALE (*Compt. rend.* 28, 505; *J. pr. Chem.* 47, 13). NEUBAUER (*N. Br. Arch.* 72, 277).

19. Erhitzt man wässrigen Milchzucker mit *Bleioxyd* über 60°, so wird er braun und brenzlich. BERZELIUS. — 20. Wässriger Milchzucker reducirt *Quecksilberoxyd* beim Kochen nur theilweis zu Oxydul, A. VOGEL, aber nach dem Hinzufügen von Kalihydrat zu Metall. BECQUEREL. Er verändert salpetersaures Quecksilberoxydul nicht. BAUMANN. — 21. *Salpetersaures Silberoxyd* und *salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak* werden durch Erhitzen mit wässrigem Milchzucker reducirt, aus *Zweifach-Chlorplatin* wird auf Zusatz von Ammoniak ein hochrother Niederschlag erhalten. BAUMANN.

22. Durch kleine Mengen *Hefe* wird wässriger Milchzucker nicht in Weingährung versetzt, aber mit grösseren Mengen gährt er bei 30° langsamer als Traubenzucker und liefert Weingeist und Kohlensäure. Hefe versetzt Milchzucker nicht in Gährung. FOURCROY u. VAUQUE-

LIN (*N. Gehl* 2, 646). BUCHHOLZ (*Schw.* 4, 350). BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. Aus einem Gemenge von Milchzucker und Traubenzucker zerstört Hefe letzteren, während der Milchzucker unverändert bleibt. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 363). Mit seinem Gewicht Hefe in Wasser gelöst, gährt Milchzucker bei 30°, CAGNIARD DE LA TOUR (*Inst.* 237, 224), mit 18,8 Proc. seines Gewichts gewaschener Oberhefe liefert er bei 12 bis 25° Weingeist und Schleimzucker. SCHILL (*Ann. Pharm.* 31, 152).

Beim Aufbewahren von Molken erfolgt eine Gährung des Milchzuckers, die auch durch Zusatz von *Kässtoff* eingeleitet werden kann, und bei welcher Milchsäure, Weingeist und Kohlensäure gebildet werden. Vergl. über Milchsäuregährung das Specielle beim Rohrzucker und auch V, 853.

Auch ohne Hefezusatz geräth Milch in freiwillige Gährung und liefert Weingeist, KOWSKY (*Alm.* 1783, 65), CAGNIARD DE LA TOUR, mehr noch bei Zusatz von Milchzucker. HESS (*Pogg.* 41, 194; *Ann. Pharm.* 21, 158). Der durch freiwillige Gährung von Stutenmilch in Beuteln von Schaffellen bereitete und durch Abdestilliren gewonnene Weingeist ist der Kumis der Kalmücken. Vergl. G. ROSE (*Pogg.* 32, 210). Bei dieser Gährung nehmen POGGENDORFF (*Pogg.* 32, 209), BOUTRON u. FREMY (*N. Ann. Chim. Phys.* 2, 257) u. A. vorgängige Umwandlung des Milchzuckers in Traubenzucker an. — Das Ferment, welches die freiwillige Gährung der Milch einleitet, findet sich auch in der bei Luftabschluss gemolkenen Milch, ist es durch Erhitzen auf 130° zerstört, so bildet es sich bei Luftzutritt aufs Neue. HOPPE.

Der mit Käs, faulem Kässtoff oder Kleber bei 15 bis 20° in Gährung versetzte Milchzucker liefert Weingeist. SCHILL. Mit Milchzucker, Käs und Kreide, oder mit dem Gewebe der Pankreas und Milchzucker werden Weingeist und Milchsäure, auch eine eigenthümliche Gallerte erhalten, aber kein Mannit. BERTHELOT. Sowohl bei der freiwilligen, als auch bei der durch Hefe, Käs, oder Käs und Kreide eingeleiteten Milchsäuregährung werden aus Molken neben Milchsäure wechselnde Mengen Weingeist erhalten, aber weniger, wenn man die entstehende Säure sogleich neutralisirt. Je verdünnter die Molken sind, desto mehr herrscht die Weingeistbildung vor; sie wird durch Reste von Kässtoff eingeleitet, die in Hefe übergehen, aber bald wirkungslos werden. LUBOLDT. Dabei wird der Milchzucker nicht in Traubenzucker (oder Lactose) umgewandelt, sondern befindet sich zu allen Zeiten als solcher in der gährenden Flüssigkeit. BERTHELOT. LUBOLDT (*J. pr. Chem.* 77, 282). Fällt man Milch nach 11tägigem Stehen mit viel Weingeist, so scheidet Weingeist aus dem zum Syrup verdunsteten Filtrat unveränderten Milchzucker, der daher bei der Milchsäuregährung nicht vorher in einen anderen Zucker verwandelt wird. HOPPE (*Arch. pathol. Anat.* 17, 417; Ausz. *Lieb. Kopp* 1859, 627). Bei der durch Käs, Hefe oder Kleber eingeleiteten Gährung des Milchzuckers fand SCHILL früher Traubenzucker in der gährenden Flüssigkeit.

Gewaschener Kalbsmagen erzeugt bei 40° mit wässrigem Milchzucker in Berührung Milchsäure ohne Gasentwicklung, FREMY (*J. Pharm.* 25, 599; *Ann. Pharm.* 31, 188), auch der ausgepresste Saft von braunem Kohl oder frischen Geranienblättern nach Zusatz von Kreide. WACKENRODER. Eiweiss verändert mit Kreide versetzte Milchzuckerlösung in 7 Wochen kaum, aber geronnen und unter Wasser sauer geworden erzeugt es Milchsäure. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 46, 257).

24. In Berührung mit dem im Krapp sich findenden *Erythrozym* SCHUNCK's geht Milchzucker in Gährung über, bei welcher Kohlen-

säure, Wasserstoff, Weingeist, Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, überhaupt dieselben Producte wie aus Rohrzucker erhalten werden. SCHUNCK (*N. Phil. Mag. J.* (4) 8, 161; *J. pr. Chem.* 63, 222). Vergleiche das Nähere beim Rohrzucker. — 25. Durch *Magensaft* wird Milchzucker nicht verändert. HOPPE. Ueber die Zersetzungen im Darm, Blut und pankreatischen Saft vergl. VIII, 553 und 589.

Verbindungen. — A. *Mit Wasser.* a. *Krystallisirter Milchzucker.* — Farblose oder weisse Krystalle des zweigliedrigen Systems. Härte zwischen Steinsalz und Kalkspath. Zwischen den Zähnen krachend. Spec. Gew. 1,534, SCHABUS (bei 13,9°, JOULE u. PLAYFAIR), 1,543. Schmeckt schwach, sandig süss. Rotationsvermögen rechts $[\alpha]j = 56°,4$. Vergl. auch unten. Ausdehnung vergl. JOULE u. PLAYFAIR (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 121; *Lieb. Kopp Jahresber.* 1847—1848, 57). — Die Krystalle sind hemiedrisch und hemimorph. Von dem Rhombenoctaeder a, Fig. 41, fehlt die obere Hälfte ganz; aus der untern Hälfte sind nur die Fläche a'' und die hinten rechts ihr gegenüber liegende vorhanden, dazu kommen die Flächenpaare t und m, Fig. 53, und die horizontale Seite ii aus Fig. 52. Bei diesen sind die Flächen der oberen Hälfte stärker ausgedehnt als die der unteren, während bei t das Umgekehrte stattfindet. Fläche t meist gekrümmt, bei grösseren Krystallen parallel der Combinationskante mit ii gestreift, ii ebenfalls parallel der Combinationskante mit m gestreift, daher die Messungen nur annähernd: α:a über t = 23° 22′, α : m = 109° 1′; α : t = 101° 41′. ii : ii über t = 39° 18′ beobachtet, 38° 6′ berechnet, ii : t = 109° 39′; ii : m = 160° 21′ beobachtet, = 160° 57′ berechnet. Die zum Theil abweichenden Winkelangaben bei RAMMELSBERG rühren davon her, dass derselbe der Fläche ii andere Parameter als SCHABUS zu Grunde legt. — Spaltbar nach m. Flächen t, ii und m bei grösseren Krystallen von ausgezeichnetem Perlmutterglanz, der bei kleineren Krystallen stark in Glasglanz neigt; α mit fett- oder perlmutterartigem Glasglanz. SCHABUS (*Bestimmung.* 49; *Rammelsberg Nachtrag* 219).

Unveränderlich bei Mittelwärme und bei 100°, verliert langsam bei 130°, rascher bei 140 bis 145° im Mittel 5,08 Proc. Wasser (1 At. = 5,00 Proc.), sich in wasserfreien Milchzucker verwandelnd.

Bei Mittelwärme oder bei 100°.			LIEBIG.	BERZELIUS.
12 C	72	40,00	39,36	38,73
12 H	12	6,66	6,67	7,16
12 O	96	53,34	53,11	53,11
$C^{12}H^{11}O^{11},HO$	180	100,00	100,00	100,00

GAY-LUSSAC u. THENARD.	BERTHOLLET.	PROUT.	STÄDELER u. KRAUSE. a.	STÄDELER u. KRAUSE. b.	DUBRUNFAUT.
38,02	41,13	39,15	39,68	40,07	39,70
7,34	6,76	6,67	6,77	6,70	6,67
54,64	52,11	54,18	53,63	53,23	53,63
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a. lufttrockner, b. bei 100° getrockneter Milchzucker. STÄDELER u. KRAUSE.

b. *Wässriger Milchzucker.* — Krystallisirter Milchzucker ist wenig hygroscopisch. Er löst sich in 5 bis 6 Th. kaltem, in 2,5 Th. kochendem Wasser; nach GUERIN-VARRY in 9 Th. Wasser von 20° und 1 Th. kochendem Wasser. Die durch längere Berührung von Wasser mit überschüssigem Milchzucker bei 10° entstehende

gesättigte Lösung hat 1,055 spec. Gew. und hält 14,55 Proc. krystallisirten Milchzucker. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, beginnt sie erst dann Krystalle abzuscheiden, wenn sie 1,063 spec. Gew. erreicht hat und 21,64 Proc. Milchzucker hält. DUBRUNFAUT. Beim Auflösen von krystallisirtem Milchzucker wird nach DUBRUNFAUT Wärme frei, nach POHL (*J. pr. Chem.* 82, 154) machen 175,2 Gr. Milchzucker in 1,051 Kilogr. Wasser von 16°,5 gelöst, die Temperatur auf 15,62° sinken. — Die wässrige Lösung des Milchzuckers besitzt frisch bereitet ein um $^8/_5$ stärkeres Rotationsvermögen nach rechts, als sie nach einigem Stehen oder nach dem Erwärmen bewahrt. Sie vermindert ihr Rotationsvermögen langsam bei 0°, rascher beim Erwärmen und innerhalb 2 Minuten beim Kochen auf das von $[\alpha]j = 56°4$ für krystallisirten Milchzucker. E. O. ERDMANN (*Lieb. Kopp.* 1855, 671). DUBRUNFAUT. Warm gesättigte Milchzuckerlösung im zugeschmolzenen Glasrohr 10 Minuten aufbewahrt, krystallisirt erst beim Oeffnen des Glasrohrs und theilweis beim Erwärmen von —10° auf 18°. LIEBEN.

B. *Mit Säuren.* — Gepulverter Milchzucker verschluckt *Salzsäuregas*, wird wenig grau und entwickelt dann mit Vitriolöl übergossen unter heftigem Aufschäumen Salzsäuregas. Wässrige Salzsäure löst mehr Milchzucker als reines Wasser. BOUILLON u. VOGEL.

C. *Mit Basen.* — Milchzucker verbindet sich mit den Basen unter Austritt von Wasser. BERZELIUS. BRENDECKE. Mit wässrigen Alkalien oder alkalischen Erden können bei niedriger Temperatur und nicht zu langer Einwirkung des Alkalis Verbindungen des Milchzuckers erhalten werden, die geringeres Rotationsvermögen als der in ihnen enthaltene Milchzucker besitzen, bei der Zersetzung unveränderten Milchzucker liefern und auf 1 At. desselben ($C^{12}H^{11}O^{11}$) 3 At. Kali oder Natron halten. DUBRUNFAUT. Vergl. unten.

Milchzucker verschluckt 12,4 Proc. *Ammoniakgas*, von dem sich bei 2stündigem Liegen an der Luft 5,8 Proc. verflüchtigen, der Rest fester gebunden bleibt. BERZELIUS.

Milchzucker-Kali. — Die Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 3 Th. Wasser löst 7 Th. Milchzucker und ist nach dem Verdünnen mit wenig Wasser durch Weingeist fällbar. Der flockige, stark alkalische, in Wasser leicht lösliche Niederschlag wird durch Kohlensäure und andere Säuren unter Ausscheidung von Milchzucker zerlegt. BRENDECKE.

Milchzucker-Natron. — Die Lösung von 1 Th. Natronhydrat in 3 Th. Wasser löst 20 bis 21 Th. Milchzucker auf und ist durch Weingeist fällbar. BRENDECKE.

			BRENDECKE.
NaO	31	8,12	8,3
$C^{24}H^{23}O^{23}$	351	91,88	
$C^{24}H^{22}O^{22},NaO,HO$	382	100,00	

Milchzucker verbindet sich nicht mit *Kochsalz*. STÄDELER u. KRAUSE.

Milchzucker-Baryt. — Man reibt Milchzucker mit Barytwasser zusammen und fällt das Filtrat mit Weingeist. Hält 40,00 Proc. Baryt, ist also $C^{24}H^{22}O^{22}$,3BaO (Rechn. 40,15 BaO). Brendecke.

Milchzucker-Kalk. — Milchzucker bildet mit Kalk eine lösliche Verbindung, gleiche Atome Kalk und Milchzucker ($C^{12}H^{11}O^{11}$) haltend und eine unlösliche basische, die durch Behandeln der Milchzuckerlösung mit viel trocknem Kalkhydrat erhalten wird. Dubrunfaut. — Fügt man zu Kalkmilch wässrigen Milchzucker fast bis zur Lösung, so fällt Weingeist aus dem Filtrat einen Niederschlag, der 11,2 Proc. Kalk hält. — Schüttelt man gleiche Theile Milchzucker und gebrannten Kalk mit 4 Th. Wasser und fällt das Filtrat mit Weingeist, so hält der Niederschlag 15,7 Proc. Kalk. Brendecke. Die Lösung des Kalks in Milchzucker setzt an der Luft Krystalle von 5fach-gewässertem kohlensauren Kalk ab. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 48, 307).

Milchzucker-Bleioxyd. — Digerirt man Milchzucker mit Bleioxyd und Wasser bei 50°, so wird eine lösliche Verbindung und eine zweite, in der Flüssigkeit aufgeschlämmte erhalten. Letztere durch Abfiltriren in kohlensäurefreier Luft gewonnen, ist schleimig, wird beim Trocknen durchscheinend grau, bei 100° unter Wasserverlust gelb und hält dann 63,52 Proc. PbO. — Die süss, alkalisch und zusammenziehend schmeckende Lösung lässt beim Verdunsten im Vacuum gelbes, im Wasser lösliches Gummi, 18,12 Proc. PbO haltend. Aus ihrer Lösung fällt Ammoniak die unlösliche Verbindung. Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl. 9, 690). Dubrunfaut bezweifelt, dass diese Verbindungen noch unveränderten Milchzucker enthalten.

Milchzucker verhindert die Fällung der *Eisenoxydsalze* durch Alkalien. H. Rose. Ueber die Verbindung mit Kupferoxyd vergl. oben.

Milchzucker löst sich leicht in *destillirtem Essig* und krystallisirt beim Verdunsten unverändert. Bouillon u. Vogel. —

Unlöslich in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Milchzucker.

1. Lactose.



$C^{12}H^{12}O^{12}$.

Pasteur (1856). *Compt. rend.* 42, 347; *Inst.* 1856, 91; *J. pr. Chem.* 68, 427; *Chem. Centr.* 1856, 253.

Gallactose. Berthelot. *Mucoglucose.* — Nach Berthelot unterschied Bouchardat zuerst die Lactose vom Traubenzucker. — Vielleicht einerlei mit dem durch Kochen von Gummi mit verdünnten Säuren entstehenden Zucker. (VII, 643). Berthelot (*Chim. organ.* 2, 249.) — Auch E. O. Erdmann (*Lieb. Kopp* 1855, 673) erkannte vor Pasteur die Eigenthümlichkeiten der Lactose. Vergl. VII, 662.

Man kocht Milchzucker mit 4 Th. Wasser und 2 Proc. Vitriolöl mehrere Stunden, neutralisirt mit Kreide, verdunstet das Filtrat zum Syrup und lässt krystallisiren.

Krystallisirt leichter als Traubenzucker in Warzen, die aus microscopischen, wasserhellen, graden, an den Enden zugespitzten Säulen, meistens aus 6seitigen, rundkantigen, in der Mitte linsenförmig erhabenen Blättchen bestehen. Molecularrotationsvermögen rechts, $[\alpha]j = 83{,}22°$ bei 15°, in der frisch bereiteten Lösung stärker $[\alpha]j = 139{,}66°$, aber sinkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Aufkochen sogleich auf jene erste Grösse.

Liefert mit *Salpetersäure* die doppelte Menge Schleimsäure wie Milchzucker. — Reducirt aus alkalischer Lösung ebensoviel *Kupferoxyd* wie Traubenzucker. — Geht mit *Hefe* in Weingährung über. Unterbricht man die Gährung vor ihrer Vollendung, so findet man in der Flüssigkeit unveränderte Lactose, die demnach bei der Gährung keine Spaltung oder vorgängige Veränderung erleidet. Dabei werden dieselben Producte wie bei der Gährung des Rohrzuckers gebildet. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 58, 356).

Lactose löst sich in *Wasser*. Sie verbindet sich nicht mit *Kochsalz* und löst sich sehr wenig in kaltem *Weingeist*.

2. Lactocaramel.


$C^{24}H^{20}O^{20}$ oder $C^{12}H^{10}O^{10}$.

A. Lieben (1850). *Wien. Acad. Ber.* 18, 180; *J. pr. Chem.* 68, 407; *Chem. Centr.* 1856, 548.

Wasserfreier Milchzucker. Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl. 9, 690).

Bildet sich beim Erhitzen von Milchzucker auf 170 und 180° neben wechselnden Mengen einer in Wasser unlöslichen Substanz und wasserfreiem Milchzucker.

Man erhitzt Milchzucker mehrere Stunden auf 180°, erschöpft den gepulverten Rückstand mit kochendem Weingeist, löst den ungelöst gebliebenen, zum Syrup zerflossenen Antheil in Wasser und verdunstet das Filtrat.

Dunkelbraune, spröde, glänzende Masse, nach dem Zerreiben von hellerem Braun als Caramel.

	Bei 100°.		Lieben.
24 C	144	44,14	34,36
20 H	20	6,17	6,26
20 O	160	49,39	49,38
$C^{24}H^{20}O^{20}$	324	100,00	100,00

Verwandelt sich bei längerem *Erhitzen* auf 170° allmählich, rascher beim Erhitzen auf mehr als 200° in eine in Wasser unlösliche Substanz. Diese wird auch bei Darstellung von Lactocaramel erhalten. Sie löst sich in Salpetersäure, theilweis in Kalilauge, und ist durch Salzsäure als rothbraunes Pulver fällbar. — Wird durch verdünnte *Schwefelsäure* und *2fach-chromsaures Kali* rasch unter Bildung von Chromoxyd zersetzt.

Löst sich leicht in *Wasser* und wird durch Weingeist als braunes Gummi gefällt.

Wässriges Lactocaramel fällt *Barytwasser* nicht.

Lactocaramel-Bleioxyd. — Wässriges Lactocaramel fällt aus ammoniakalischem Bleizucker kaffeebraunes Pulver, das mit essigsaurem Kupferoxyd behandelt Lactocaramel-Kupferoxyd bildet. Löst sich leicht in Säuren, nicht in Wasser und Weingeist.

Lactocaramel-Kupferoxyd. — Man versetzt wässriges Einfach-Chlorkupfer in der Kälte mit viel überschüssiger concentrirter Natronlauge und fällt mit wässrigem Lactocaramel. — Entsteht auch beim Uebergiessen von Lactocaramel-Bleioxyd mit wässrigem essigsauren Kupferoxyd. — Olivengrünes Pulver, das beim Erhitzen auf 100° 3,55 Proc., auf 150° 7,85 Proc. Wasser unter dunklerer Färbung verliert und sich in höherer Temperatur schwärzt. — Löst sich kaum in Wasser. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird eine Lösung erhalten, die beim Verdunsten die Verbindung nicht wieder abscheidet, aber auf Weingeistzusatz grüne, in Wasser leicht lösliche Flocken.

Im Vacuum.			LIEBEN.	Bei 150°.			LIEBEN.
24 C	144	34,17	34,26	24 C	144	37,36	36,74
22 H	22	5,22	5,19	18 H	18	4,67	4,69
22 O	176	41,77	42,68	18 O	144	37,37	38,79
2 CuO	79,4	18,84	17,87	2 CuO	79,4	20,60	19,78
$C^{24}H^{22}Cu^2O^{24}$	421,4	100,00	100,00	$C^{24}H^{18}Cu^2O^{20}$	385,4	100,06	100,00

3. Gallactinsäure.



$C^{14}H^5O^9$ oder $C^{28}H^{10}O^{18}$?

BÖDEKER u. STRUCKMANN. *Ann. Pharm.* 100, 264; *J. pr. Chem.* 70, 414.

Entsteht bei Oxydation von Milchzucker durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung.

Man löst 200 Gr. Milchzucker mit 1200 Gr. Kupfervitriol in warmem Wasser, versetzt mit Natronlauge, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, erhitzt zum Kochen, trennt vom ausgeschiedenen Kupferoxydul und Kupferoxyd und verdunstet das Filtrat zum möglichsten Herauskrystallisiren des schwefelsauren Natrons. Die Mutterlauge wird mit essigsaurem Baryt ausgefällt, durch Zusatz von wenig Bleizucker von Huminstoffen befreit und nach dem Abfiltriren mit überschüssigem Bleizucker vermischt, wodurch gallactinsaures Bleioxyd niederfällt, während bei Anwendung von zur vollständigen Oxydation unzureichenden Mengen Kupfervitriol durch Bleiessig fällbare Pectolactinsäure gelöst bleibt. Aus dem gewaschenen gallactinsauren Bleioxyd scheidet man die Säure durch Zerlegen mit Hydrothion unter Wasser, Verdunsten des Filtrats, Wiederaufnehmen mit Weingeist und nochmaliges Verdunsten. Bleiben so noch Reste von Natron, Baryt oder Pectolactinsäure beigemengt, so fällt man wieder mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag wie oben.

Blassgelber, geruchloser, stark saurer Syrup.

Riecht beim *Erhitzen* auf Platinblech nach verbrennender Aepfelsäure, entzündet sich und lässt Kohle. — Wird durch *weinsteinsaures Kupferoxydkali* nicht verändert.

Löst sich in *Wasser* nach allen Verhältnissen.

Bildet mit den Basen die *gallactinsauren Salze.* Diese sind nach BÖDEKER u. STRUCKMANN *halbsauer,* $C^{14}H^3M^2O^9$, amorph und meistens zerfliesslich. Die wässrige Säure fällt nicht: Barytwasser, die salzsauren Salze von Kalk, Baryt, Zink, Eisen- und Quecksilberoxyd, nicht Kupfervitriol und salpetersaures Silber, aber aus essigsaurem Eisenoxyd fällt sie rothbraunen, aus salpetersaurem Quecksilberoxyd und Oxydul weissen Niederschlag.

Gallactinsaures Ammoniak, Kali, Natron, Baryt sind zerfliesslich, sie bleiben beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösungen als bernsteingelbe, amorphe Massen zurück und werden aus der wässrigen Lösung durch Weingeist in weissen, beim Stehen zerfliessenden Flocken gefällt.

Gallactinsaurer Kalk. — Man digerirt wässrige Gallactinsäure mit Marmorpulver oder neutralisirt sie mit Kalkmilch und fällt die filtrirten Lösungen mit überschüssigem Kalkwasser. — Weisse Flocken, nach dem Trocknen blassgelbes Pulver. Hält über Vitriolöl getrocknet 24,5 Proc. Kalk ($C^{14}H^3O^7,2CaO + 3Aq = 24,78$ Proc. CaO), verliert bei 110° 13,28 Proc. Wasser (Rechnung 11,95) und hält dann 28,26 Proc. CaO ($C^{14}H^3O^7,2CaO = 28,14$ Proc.).

Gallactinsaures Bleioxyd. — Schweres weisses Pulver.

	Ueber Vitriolöl.		BÖDEKER u. STRUCKMANN.
14 C	84	19,98	19,83
9 H	9	2,14	2,11
13 O	104	24,74	24,10
2 PbO	223,4	53,14	53,96
$C^{14}H^3O^7,2PbO+6Aq.$	420,4	100,00	100,00

	Bei 120°.		BÖDEKER u. STRUCKMANN.
14 C	84	21,35	21,22
6 H	6	1,53	1,48
10 O	80	20,33	19,58
2 PbO	223,4	56,79	57,72
$C^{14}H^3O^7,2PbO+3Aq.$	393,4	100,00	100,00

So nach BÖDEKER u. STRUCKMANN.

Gallactinsaures Kupferoxyd. — Wird durch doppelte Zersetzung als hellblauer schleimiger Niederschlag erhalten.

Gallactinsaures Quecksilberoxydul. — Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und der wässrigen Säure. Schwer löslich in verdünnter Salpetersäure.

Gallactinsaures Quecksilberoxyd. — Aus der wässrigen Säure durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt, weisser amorpher Niederschlag, nach dem Trocknen blassgelb. Hält über Vitriolöl getrocknet 55,03 Proc. HgO, verliert bei 110° 7,92 Proc. Wasser und hält dann 59,77 Proc. Quecksilberoxyd. ($C^{14}H^3O^7$, 2 HgO + 3 Aq. = 55,96 Proc. HgO, 7,00 HO, und 60,17 Proc. HgO im getrockneten Salze.)

Gallactinsäure löst sich in *Weingeist,* nicht in *Aether.*

4. Pectolactinsäure.



$C^{16}H^{8}O^{12}$?

BÖDEKER u. STRUCKMANN. *Ann. Pharm.* 100, 264; Ausz. *J. pr. Chem.* 70, 414.

Wird bei Darstellung von Gallactinsäure, namentlich dann erhalten, wenn man Milchzucker mit ungenügendem freien Alkali und weniger Kupferoxyd erhitzte, als zur vollständigen Umwandlung in Gallactinsäure nöthig. — Bleibt nach dem Ausfällen der Gallactinsäure mit Bleizucker in Lösung, wird durch Bleiessig gefällt und durch Zerlegen des gewaschenen Niederschlages mit Hydrothion wie Gallactinsäure erhalten.

Geruchloser, brauner, saurer Syrup. Hält über Vitriolöl 5 At., bei 100° 2 At. Wasser zurück.

Ueber Vitriolöl.			BÖDEKER u. STRUCKMANN.
16 C	96	39,18	39,10
13 H	13	5,31	6,10
17 O	136	55,51	54,80
$C^{16}H^{8}O^{12}+5Aq.$	245	100,00	100,00

Bei 100°.			BÖDEKER u. STRUCKMANN.
16 C	96	44,04	43,48
10 H	10	4,59	5,48
14 O	112	51,37	51,04
$C^{16}H^{8}O^{12}+2Aq.$	218	100,00	100,00

Reducirt aus *weinsteinsaurem Kupferoxydkali* bei Siedhitze Oxydul. — Verändert wässriges *salpetersaures Silberoxyd* nicht in der Kälte, färbt es beim Kochen gelb, nach Zusatz von Ammoniak purpurroth und scheidet einen Metallspiegel aus. Hält die Säure nicht etwa Milchzucker? KR.

Die *pectolactinsauren Salze* sind *halbsauer*, $C^{16}H^{6}M^{2}O^{12}$ nach BÖDEKER u. STRUCKMANN, die der Alkalien und alkalischen Erden leicht löslich in Wasser, aber mit Ausnahme des Kalksalzes durch Weingeist fällbar. Nur das basische Eisenoxydsalz ist wasserfrei erhalten.

Pectolactinsaurer Baryt. — Durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser und Fällen mit Weingeist. Klebrige Masse, die durch Uebergiessen mit absolutem Weingeist zum weissen Pulver wird. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 100° 5,75 Proc. Wasser. Hält im Mittel über Vitriolöl getrocknet 21,77 Proc. C, 3,61 H und 36,89 BaO; bei 100° getrocknet 23,00 C, 3,00 H u. 39,08 BaO. BÖDEKER u. STRUCKMANN geben ersterem Salz die Formel $C^{16}H^{6}O^{10}$, 2 BaO + 9 Aq., letzterem $C^{16}H^{6}O^{10}$, 2 BaO + 6 Aq. Die Rechnung stimmt für den Gehalt an Baryt und Wasserstoff, nicht an Kohle, nach B. u. ST., weil Kohle unverbrannt blieb.

Pectolactinsaures Eisenoxyd. — Wird durch Ausfällen von wässrigem essigsauren Eisenoxyd mit pectolactinsaurem Ammoniak als rostfarbener Niederschlag erhalten, der sich in Natronlauge auflöst. — a. Ueber Vitriolöl getrocknet. Hält 60,8 Proc. $Fe^{2}O^{3}$, verliert bei 120° 15,43 Proc. Wasser, ist also $C^{16}H^{6}O^{10}$, 6 $Fe^{2}O^{3}$ + 14 Aq. (Rechnung 60,91 $Fe^{2}O^{3}$, 15,81 Aq). — b. Bei 100° getrocknet. Hält 65,41 Proc. $Fe^{2}O^{3}$,

verliert bei 120° 9,1 Proc. Wasser, ist also $C^{16}H^{6}O^{10}$, 6 $Fe^{2}O^{3}$ + 8 Aq. (Rechnung 65,39 $Fe^{2}O^{3}$, 9,81 Aq). — c. Bei 120°. Hält 71,4 bis 72,4 Proc. $Fe^{2}O^{3}$, also $C^{16}H^{6}O^{10}$, 6 $Fe^{2}O^{3}$ (Rechnung 72,51 $Fe^{2}O^{3}$). Bödeker u. Struckmann.

Pectolactinsäure löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Rohrzucker oder gemeiner Zucker.



$C^{24}H^{22}O^{22}$ oder $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Schrickel. *Diss. de Salib. saccharinis ectr.* Giessae, 1776.
Cruikshank. *Scher. J.* 1, 637; 3, 289.
Bouillon-Lagrange. *Ann. Chim.* 71, 91.
Berzelius. *Ann. Chim.* 95, 59.
Kuhlmann. *Ann. Chim. Phys.* 54, 323; *Ann. Pharm.* 9, 213; *J. pr. Chem.* 2, 235 (Darstellung). — *Compt. rend.* 30, 341; *Dingl.* 116, 61 (Desgl.).
Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 67, 113; *J. pr. Chem.* 15, 65; *N. Br. Arch.* 15, 227; Ausz. *Ann. Pharm.* 30, 69 (Zusammensetzung, Zers. in der Hitze, Verb. mit Basen). — *Ann. Chim. Phys.* 73, 103; *J. pr. Chem.* 17, 183; *Ann. Pharm.* 30, 91; *Compt. rend.* 8, 530 (Rohrzucker-Bleioxyd) — *N. J. Pharm.* 2, 103 (Desgl.). — *Compt. rend.* 32, 333; *N. J. Pharm.* 19, 324; *Ann. Pharm.* 80, 342; *J. pr. Chem.* 52, 405; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 377 (Zuckerkalk). — *Compt. rend.* 32, 421 (Analyse von Rohzuckern).
Ventzke. *J. pr. Chem.* 25, 64; 28, 101. (Polarisat.)
Hochstetter. *J. pr. Chem.* 29, 1 (Zersetzungen).
Dubrunfaut. *Ann. Pharm.* 17, 283 (Fabrikation). — Inversion: 1. *Compt. rend.* 23, 38; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 99, — 2. *N. Ann. Chim. Phys* 21, 169; *J. pr. Chem.* 42, 418; *Pharm. Centr.* 1847, 889. — 3. *Compt. rend.* 29, 51; *Pharm. Centr.* 1849, 643. — 1 bis 3 im Zusammenh. *Compt. rend.* 42, 901; *J. pr. Chem.* 69, 438. — Verbind. mit Kalk: *Compt. rend.* 32, 498. — Bestimmung: *Compt. rend.* 32, 249; *Pharm. Centr.* 1851, 278; *Dingl.* 121, 299. — *Compt. rend.* 32, 857; *J. pr. Chem.* 53, 508; *Dingl.* 121, 305.
Soubeiran. *N. J. Pharm.* 1, 1 und 89; *J. pr. Chem.* 27, 281 (Umwandl. von Z. durch Wasser und Wärme). — *N. J. Pharm.* 1, 469; *Ann. Pharm.* 43, 223; *J. pr. Chem.* 26, 498 (Verb. mit Kalk, Baryt und Blei). — *Compt. rend.* 28, 774; Ausf. *N. J. Pharm.* 16, 252; *J. pr. Chem.* 49, 65 (Zucker in Honig). — *N. J. Pharm.* 19, 329 (Zuckerkalk).
Maumené. *Compt. rend.* 30, 314 und 447; *Pharm. Centr.* 1850, 349. — *Compt. rend.* 39, 422; *J. pr. Chem.* 63, 75; *Chem. Centr.* 1854, 735; *Chem. Gaz.* 1854, 413. (Caramelin). — *Compt. rend.* 39, 914; *J. pr. Chem.* 64, 147; *Chem. Centr.* 1854, 920 (Einwirk. von Wasser). — *Compt. rend.* 42, 645; *J. pr. Chem.* 69, 256; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 23 (Fabrikmässige Darstell.). — *Compt. rend.* 45, 1021; *J. pr. Chem.* 74, 232 (Bild. von Alkoholen bei der Gährung).
Weingährung: Pasteur. 1. *Compt. rend.* 45, 1032; *J. pr. Chem.* 73, 451; *Chem. Gaz.* 1858, 61; *Lieb. Kopp.* 1857, 508. — 2. *Compt. rend.* 46, 179; *J. pr. Chem.* 73, 457; *Ann. Pharm.* 105, 264. — 3. *Compt. rend.* 46, 857; *J. pr. Chem.* 73, 506; *Ann. Pharm.* 106, 338. — 4. *Compt. rend.* 47, 224; *J. pr. Chem.* 74, 512; *Chem. Centr.* 1858, 685. — 5. *Compt. rend.* 47, 1011; *J. pr. Chem.* 76, 369; *Chem. Centr.* 1859, 175. 2 bis 5 auch *Lieb. Kopp* 1858, 484 — 6. *Compt. rend.* 48, 640; *Chim. pure* 1, 310. — 7. Gegen Berthelot (*Compt. rend.* 48, 691) *Compt. rend.* 48, 737. — 8. *Compt. rend.* 48, 735; *Chim. pure* 1, 355; *Chem. Centr.* 1859, 671. — 9. *Compt. rend.* 48, 1149; *Chim. pure* 1, 519; *Phil. Mag.* (4) 18, 239. 6 bis 9 auch *Lieb. Kopp* 1859, 549. Sämmtliche Angaben aus 1 bis 9 *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 323.

Milchsäuregährung: Pasteur. *Compt. rend.* 45, 913; *J. pr. Chem.* 73, 447; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 404; Ausz. *Lieb. Kopp* 1857, 510. — *Compt. rend.* 47, 224; *Lieb. Kopp* 1858, 484. — *Compt. rend.* 48, 337; *J. pr. Chem.* 77, 27; *Lieb. Kopp* 1859, 553.

M. Berthelot. Umwandlung durch Salze: *Compt. rend.* 34, 800; *N. J. Pharm.* 22, 37; *Ann. Pharm.* 83, 104; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 57. — Löslichkeit von Kalk in Zuckerw: *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 123. — Verbindungen mit Säuren: *Compt. rend.* 41, 452; *J. pr. Chem.* 67, 235. — *Compt. rend.* 45, 268; *N. J. Pharm.* 33, 95; *J. pr. Chem.* 73, 157: *Chem. Gaz.* 1857, 441; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 74. — Gährung: *Compt. rend.* 43, 238; *N. J. Pharm.* 30, 269; *J. pr. Chem.* 69, 454. — *Compt. rend.* 44, 702: *J. pr. Chem.* 71, 321; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 50, 322. — Vorkommen: *Compt. rend.* 46, 1376; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 286. — *Chimie organique fondée sur la synthèse.* Paris 1860.

Béchamp. Zersetzung durch Wasser und Salze: *Compt. rend.* 40, 436; *N. J. Pharm.* 27, 274. — *Compt. rend.* 46, 44; *J. pr. Chem.* 74, 495; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 28.

Buignet. *N. Ann. Chim. Phys.* 61, 243.

Gemeiner Zucker. Krystallisirbarer Zucker. Sucre de canne. — Saccharose. Berthelot. — Schon lange in Indien und China, seit Alexander dem Grossen in Europa bekannt. Der Anbau des Zuckerrohrs ging von Nubien, Arabien und Egypten nach Sicilien und Portugal, im 14. und 15. Jahrhundert nach den canarischen Inseln, später nach Amerika über. Erst seit dieser Zeit im allgemeineren Gebrauch, wurde der Rohrzucker 1747 von Marggraf in den Runkelrüben und anderen einheimischen Gewächsen nachgewiesen, aus ersteren von Achard zuerst im Grossen dargestellt. — Für das erfolgreiche Studium der Zuckerarten wurden die von Biot entdeckten Erscheinungen der Circularpolarisation ein wichtiges Hülfsmittel.

Vorkommen. Im Pflanzenreiche allgemein verbreitet, wie es scheint auch in vielen der Pflanzen, aus welchen bislang in Folge des eingehaltenen Verfahrens nur Fruchtzucker oder Traubenzucker erhalten wurde. In den Stengeln vieler *Gramineen*: des Zuckerrohrs, *Saccharum officinarum;* des asiatischen Zuckerrohrs, *Sorghum saccharatum*; des Mais und wohl auch der anderen Getreidearten. Der Saft des Zuckerrohrs hält über 20 Proc. Rohrzucker, keine andere Zuckerart. Avequin. Plagne (*J. Pharm.* 26, 248). Peligot. Er enthält ausser Rohrzucker keine optisch wirksame Substanz. Clerget. Die Stengel des *Sorghum saccharatum* halten bei vollständiger Reife 9 bis $9^1/_2$ Proc. Rohrzucker, aber keinen Fruchtzucker. Gössmann (*Ann. Pharm.* 104, 335. — *Henneb. landw. Journal* 6, 294). Bergemann fand nur Fruchtzucker, Lüdersdorff und Fehling fanden Rohrzucker und Fruchtzucker (*Henneb. landw. Jahresb.* 1854, 245). Die unreifen Stengel halten nur Fruchtzucker und Stärkmehl, welches letztere bei der Reife in dem Maasse verschwindet als Rohrzucker auftritt. Jackson (*Compt. rend.* 46, 55). Leplay (*Compt. rend.* 46, 444). — Der Saft der zur Reifezeit geschnittenen Maisstengel ist namentlich dann reich an Rohrzucker, wenn man während der Blüthezeit die weiblichen Blüthen entfernte, er scheint neben Rohrzucker etwas Krümelzucker zu enthalten. Soubeiran u. Biot (*Compt. rend.* 15, 523). Pelouze (*Compt. rend.* 15, 580). Kurz nach dem Blühen der Pflanze geschnitten, halten die Maisstengel 7,4 bis 9 Proc. ihres Saftes Zucker, etwa zur Hälfte aus Rohrzucker bestehend. Lüdersdorff.

In *fleischigen Wurzeln:* von *Angelica archangelica*, A. Buchner, *Beta vulgaris*, *Chaerophyllum bulbosum*, Payen, *Cichorium Intybus*, *Daucus Carota*, *Helianthus tuberosus*, *Leontodon taraxacum*, *Pastinaca sativa*, *Sium Sisarum* u. A. — Runkelrüben halten im Durchschnitt 7 bis 11, in einzelnen Fällen bis 14 Proc. Rohrzucker, wechselnd nach Düngung, Standort, Art und Grösse der Rüben, am meisten die weissen schlesischen Zuckerrüben. Kleinere Rüben sind meistens zuckerreicher als sehr grosse. Bei ein und derselben Rübe

hält der Blattkopf am wenigsten, das mittlere Kernstück am meisten Zucker. Ausser Rohrzucker hält die Runkelrübe keinen andern Zucker, PAYEN (*Compt. rend.* 15, 618), aber noch eine andere optisch wirksame Substanz, die durch Säuren nicht verändert wird. CLERGET (*N. Ann. Chim. Phys.* 26, 175). Vgl. über die Veränderungen des Zuckergehalts unter verschiedenen Einflüssen: *Henneb. landw. Jahresb.* 2. Abth. 1853, 27; 1854, 23; 1855 u. 1856, 31. — In den *knolligen Wurzeln* von *Lathyrus tuberosus*, BRACONNOT; in den süssen Bataten von St. Domingo (von *Convolvulus Batatas*). AVEQUIN (*J. Pharm.* 24, 548).

Im *Stamm* von *Acer saccharinum*, *Pseudoplatanus* u. a. Arten, CADELL (*Thoms. Ann.* 10, 234); von *Betula*-Arten, SCHLEIDEN; im Frühlingssaft von *Juglans alba*, BIGELOW (*Scher. Ann.* 8, 118), von *Tilia europaea* RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 14, 155). In verschiedenen Palmen, namentlich *Saguerus Rumphii* von Java. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 286). Vergl. PEREIRA (*N. J. Pharm.* 9, 345).

In *Früchten*. Der in Früchten bei der Reife sich bildende Zucker ist stets Rohrzucker, er kann unter dem Einflusse eines eigenthümlichen Ferments (vergl. unten) ganz oder theilweis in Invertzucker zerfallen, so dass sich in der reifen Frucht bald nur Invertzucker, bald beide Zuckerarten finden. Feigen, Weintrauben, Kirschen, spanische Kirschen, Erdbeeren der Art *Princesse royale* und Stachelbeeren halten keinen Rohrzucker, sondern nur Invertzucker, andere Früchte halten beide Zuckerarten nach wechselnden Verhältnissen. BUIGNET. Der linksdrehende (Invert-) Zucker der Weintrauben setzt beim Stehen Rechtstraubenzucker ab und behält sein Rotationsvermögen nach links auch in der getrockneten Weinbeere mit flüssigem oder körnigem Inhalt. Wenn Weinbeeren-Syrup rechts dreht, so ist dieses eine Folge von Veränderungen, die den Linksfruchtzucker allein ergriffen haben. So fressen *Acarus farinae* und Ameisen allein den Linksfruchtzucker und lassen Rechtstraubenzucker übrig. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 29, 54). Orangen halten im reifen und unreifen Zustande beide Zuckerarten, deren relatives Verhältniss sich beim Reifen ändert. Die Menge des Invertzuckers bleibt ziemlich unverändert, die des Rohrzuckers steigt, im Verhältniss zum Gesammtgewicht der festen Stoffe sowohl wie zum Invertzucker. BERTHELOT u. BUIGNET (*Compt. rend.* 51, 1094). Aepfel und Birnen halten Rohrzucker und entweder einen besonderen linksdrehenden Zucker, oder wahrscheinlicher Invertzucker, der vor der Beobachtung eine ungleichmässige Zersetzung erleidet, die (wie bei DUBRUNFAUT's Gährungsversuch) zuerst den Rechtstraubenzucker ergreift und dadurch dem Drehungsvermögen des Linksfruchtzuckers (aus dem Invertzucker) das Uebergewicht verschafft. BUIGNET. Die unreifen Bananen halten einen eigenthümlichen Gerbstoff, Stärkmehl und Rohrzucker, dessen Menge beim Reifen am Baume in dem Maasse zunimmt, als die ersteren verschwinden. In den künstlich erst nach dem Abnehmen vom Baume gezeitigten Bananen ist Gerbstoff und Stärkmehl ebenfalls verschwunden, dagegen halten sie 15 Proc. Zucker, der zu 1 Drittheil aus Rohrzucker, zu 2 Drittheilen aus Invertzucker besteht, welcher letztere demnach im Vegetationsprocess aus Stärkmehl gebildet zu sein scheint und bei künstlichem Reifen statt des Rohrzuckers auftritt. Die Bildung von Rohrzucker in Früchten wird nicht verhindert durch gleichzeitig vorhandene Säure. BUIGNET. Der Zucker der Früchte wurde früher meistens für verschieden vom Rohrzucker gehalten, doch wiesen schon PAYEN in den Melonen, AVEQUIN (*J. Pharm.* 24, 556) in den Bananen, BONASTRE (*J. Pharm.* 18, 725) in den Datteln Rohrzucker nach. Vergl. über den Zuckergehalt der Obstarten FRESENIUS (*Ann. Pharm.* 101, 219). BUIGNET (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 243).

Wallnüsse, Haselnüsse, bittere und süsse Mandeln halten nur Rohrzucker. PELOUZE (*Compt. rend.* 40, 608). Ebenso die Früchte des Johannisbrodbaums, BERTHELOT, die Kaffeebohnen, STENHOUSE, GRAHAM u. CAMPBELL (*Chem. Soc. Qu. J.* 9, 33; *Chem. Centr.* 1857, 54).

Der *Nectar der Blüthen* von *Rhododendron ponticum* hält Rohrzucker, G. JÄGER (*Tiedemann's Zeitschr. f. Physiol.* 2, 173), der sich auch in den Blüthen dieser Pflanze in Krystallen findet. STHAMER (*N. Br. Arch.* 59, 151).

Der Nectar der Cactusarten hält fast nur Rohrzucker, der anderer Blüthen daneben auch Fruchtzucker. BRACONNOT (*J. Chim. méd.* 19, 3; *J. pr. Chem.* 30, 363). Vergl. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 107, 10). — Der *Honig* von *Polybia apicipennis*, einer amerikanischen Wespe, scheidet Rohrzuckerkrystalle aus. KARSTEN (*Pogg.* 100, 550; *J. pr. Chem.* 71, 315). Gemeiner Bienenhonig hält Linksfruchtzucker (überschüssigen, DUBRUNFAUT), Rechtstraubenzucker und Rohrzucker; letzterer findet sich häufiger im flüssigen Honig, wie er in den Zellen vorkommt, und verschwindet beim Aufbewahren des Honigs allmählich ganz. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 16, 253; *J. pr. Chem.* 49, 65; Ausz. *Compt. rend.* 28, 775; *Lieb. Kopp* 1849, 465). Der Rohrzucker des frischen Honigs wird durch Wirkung des anhaftenden Ferments beim Aufbewahren invertirt und kann dann 20 bis 30 Proc. Rechtstraubenzucker absetzen, während Linksfruchtzucker bleibt. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 29, 51).

Vom *Panochezucker* ist zweifelhaft, ob er zum Rohrzucker zu rechnen ist. Derselbe findet sich auf der Oberfläche der Blätter eines californischen Rohrs, und scheint der in Folge von Insectenstichen ausgeflossene und eingetrocknete Saft zu sein. JOHNSON (*Sill. Am. J.* (2) 22, 6; *Chem. Centr.* 1856, 764; *N. Br. Arch.* 93, 54; *J. pr. Chem.* 70, 245).

In der Rinde von *Pinus sylvestris* findet sich ein Zucker, der bei Darstellung von Pinicorretin nach VII, 504 erhalten, wegen Verunreinigungen schwieriger krystallisirt. Derselbe hält nach dem Trocknen bei 100° 39,68 Proc. C, 6,92 H und 53,40 O, der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ entsprechend. — Aus den Fichtennadeln wird bei Darstellung von Pinipicrin (vergl. unten) ein Zucker erhalten, der durch Auflösen in wässrigem Weingeist, Verdunsten des Filtrats und Waschen der Krystalle mit Aetherweingeist gereinigt, bei 100° 42,3 Proc. C, 6,73 H und 50,98 O hält, der Formel des Rohrzuckers entsprechend. KAWALIER (*Wien. Acad. Ber.* 11, 364 und 353). Vielleicht ist ersterer Zucker zum Invertzucker, letzterer zum Rohrzucker zu rechnen. KR.

In gesunden *Getreidearten*, sowie im *Gerstenmalz* findet sich kein Zucker fertig gebildet, der vielmehr erst nach dem Zerquetschen durch Einwirkung von Diastas und Wasser gebildet wird. MITSCHERLICH (*N. J. Pharm.* 4, 218). PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 29, 5). STEIN (*Polyt. Centr.* 1860, 481). Hier ist der gebildete Zucker vielleicht Maltose. KR.

Darstellung. *Aus dem Safte des Zuckerrohrs, des Sorghum saccharatum oder der Runkelrüben.* Der Saft des Zuckerrohrs wird durch Auspressen gewonnen, der der Runkelrüben dadurch, dass man die zu Brei zerriebenen Runkelrüben entweder nach Zusatz von 20 Proc. ihres Gewichts an Wasser auspresst, oder mit kaltem Wasser auslaugt, oder endlich in durchlöcherten Cylindern der drehenden Bewegung der Centrifugalmaschine aussetzt. — Man erhitzt den Runkelrübensaft durch Vermittlung heisser Dämpfe auf 68°, setzt auf je 1000 Quart aus 12 Pfund Kalk bereitete Kalkmilch hinzu und erhitzt weiter bis zum Sieden, wo sich ein Gemenge von phosphorsaurem Kalk, Eiweiss, Eiweiss-Kalk und anderen Stoffen als feste graue Kruste abscheidet. Man unterbricht das Erhitzen, wenn der kochende Saft die Decke zu durchbrechen beginnt, lässt die unterstehende klare Flüssigkeit ablaufen und presst den rückbleibenden Schlamm aus. Der so erhaltene kalkhaltige *Dünnsaft* wird mit Kohlensäure behandelt (wo indess 0,6 bis 0,8 Proc. Kalk als Zuckerkalk gelöst bleiben), durch Absitzen und Abgiessen vom niedergefallenen kohlensauren Kalk getrennt, durch Knochenkohle filtrirt, wobei noch ein kleiner Theil Zuckerkalk aufgenommen wird, und entweder in offenen Pfannen oder in ROBERT's Vacuumapparat auf 20 bis 22° Bé. eingedampft. Der nochmals durch Knochenkohle filtrirte *Dicksaft* im Vacuum bei

etwa 22 Zoll Barometerstand bis zur Fadenprobe eingekocht, liefert beim Erkälten und Hinstellen Krystalle von Rohzucker, von denen bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge noch ein zweiter und dritter Anschuss erhalten werden, bis unkrystallisirbare *Melasse* bleibt. Die letzte, sehr dunkle Krystallisation wird zerrieben, mit Wasser angefeuchtet und mittelst der Centrifuge von anhängender Melasse befreit. Das Gemenge aller so erhaltenen Krystallisationen bildet den *Rohzucker* des Handels.

Reinigung. Raffiniren des Rohzuckers. Man bereitet durch Auflösen von Rohzucker in Wasser eine Lösung von 12° Bé, versetzt diese mit etwas Kalkmilch, erhitzt zum Sieden, scheidet den Saft von den als Decke abgeschiedenen Verunreinigungen, filtrirt ihn durch Knochenkohle und verdunstet im Vacuum. Der scharf eingedickte Saft wird dadurch zum Krystallisiren gebracht, dass man die Temperatur mässigt und kleine Mengen von nicht eingedicktem Saft zulaufen lässt, wo sich sogleich ein Brei von Zuckerkrystallen bildet. Um diesen die gewünschte grössere Härte zu geben, erhitzt man abermals, lässt sodann den Brei in die Zuckerhutformen ablaufen und befördert in diesen die Bildung gleichartiger kleiner Krystalle durch Umrühren und Zertheilen der auf der Oberfläche gebildeten Decke. Nach vollendeter Krystallisation lässt man aus der bis dahin verschlossenen Spitze der Form den Syrup ablaufen und verdrängt den Rest desselben durch Aufgiessen von reinem Zuckersaft *(Decken mit Zuckerkläre).* Durch geeignetes Trocknen wird der *Hutzucker*, die *Raffinade* des Handels erhalten. — Lässt man den gereinigten Zuckersaft in flachen Gefässen, durch welche Fäden gezogen sind, langsam und ruhig verdampfen, so erhält man den Zucker in grösseren Krystallen, als *Kandiszucker*.

Früher wurde Ochsenblut, Milch oder Eiweiss zum Klären der Zuckersäfte angewandt. — Ueber die Anwendung grösserer Mengen von Kalk bei Darstellung von Zucker vergl. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 27, 17. *Dingl.* 116, 61); Rousseau (*Inst.* 1850, 330. — *Dingl.* 115, 457; 116, 297; 118, 221; 125, 378); Maumené (*N. J. Pharm.* 30, 354; *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 23; *Dingl.* 143, 285). — Ueber Anwendung des bereits früher von Proust, Dubrunfaut und Stolle empfohlenen zweifach-schwefligsauren Kalks beim Raffiniren vergl. *Lieb. Kopp* 1849, 700; Dumas u. Melsens (*Dingl.* 114, 375; 115, 212); Melsens (*N. Ann. Chim. Phys.* 27, 273; *Ann. Pharm.* 72, 101); Bericht über die Anwendbarkeit: *Dingl.* 119, 448; über Anwendung von schwefliger Säure vergl. Calvert (*Dingl.* 149, 136), von Bleizucker und schwefliger Säure Scoffren (*Dingl.* 110, 261; 118, 217. — *Chem. Gaz.* 1850, 368. — *Pharm. J. Trans.* 10, 108 und 184), auch *Lieb. Kopp* 1850, 680. — Ueber Entkalkung der Säfte durch Seife vergl. Basset (*Dingl.* 147, 129), auch Stahlschmidt (*Dingl.* 149. 211); durch Thonerdehydrat vergl. Howard (*Dingl.* 19, 384), Mène (*Dingl.* 146, 309), Cessner u. Kletzinsky (*Dingl.* 140, 376); durch phosphorsaure Thonerde vergl. Daubeny (*J. pr. Chem.* 75, 255); durch phosphorsaures Ammoniak vergl. Kuhlmann (*Dingl.* 116, 61; durch sauren phosphorsauren Kalk, kohlensaures Ammoniak, Stearinsäure oder Oelsäure vergl. Stammer (*Dingl.* 154, 210); durch Stearinsäure und Kieselsäure, Wagner (*Dingl.* 153, 377). Ueber Anwendung von Chlorcalcium vergl. Michaelis (*J. pr. Chem.* 56, 435).

Aus Melassen. Nach Leplay u. Dubrunfaut. Man giesst in die Melasse eine Lösung von Aetzbaryt von 30° B., wo Alles zum Kry-

stallbrei erstarrt. Dieser wird ausgewaschen, mit Kohlensäure behandelt und von kohlensaurem Baryt durch Abfiltriren uud Ausgiessen des Rückstandes befreit, wo ein Syrup von 18—22° B. erhalten wird. Aus diesem entfernt man die letzten Spuren Baryt durch Gips oder schwefelsaure Thonerde, klärt und verkocht wie oben. NICLÈS (*Dingl.* 131, 47).

Im Kleinen. Am besten nach MARGGRAF durch Kochen des zuckerhaltigen getrockneten und gepulverten Pflanzentheils mit 2 Th. starkem Weingeist, Filtriren, Erkälten und längeres Hinstellen des Filtrats, wo der Zucker anschiesst.

Aus Früchten, die gleichzeitig Invertzucker enthalten. — Man filtrirt den ausgepressten Fruchtsaft (nöthigenfalls um Veränderungen vorzubeugen nach Zusatz von gleichviel Weingeist), sättigt ihn mit gelöschtem Kalk und filtrirt wieder. Das Filtrat zum Kochen erhitzt und siedend heiss filtrirt, lässt auf dem Filter unlöslichen Zuckerkalk, der nach dem vollständigen Waschen unter Wasser mit Kohlensäure zerlegt wird. Man verdunstet die Zuckerlösung zum Syrup, entfärbt mit Thierkohle, vermischt sie mit Weingeist bis zur Trübung und lässt über Aetzkalk die Krystallisation erfolgen. — Der bei Siedhitze entstehende unlösliche Zuckerkalk kann höchstens 2 Neuntel des vorhandenen Zuckers einschliessen, daher die Behandlung mit Kalk wiederholt werden muss. — Liefert die Zerlegung des Zuckerkalks mit Kohlensäure stark gefärbte Flüssigkeiten, so fällt man mit Bleiessig aus und leitet in das Filtrat Hydrothion. BUIGNET.

Bestimmung des Rohrzuckers. Saccharimetrie. Hält die Lösung nur Rohrzucker, so bestimmt man das spec. Gew. und ersieht aus demselben (vergl. unten) den Procentgehalt Sind auch andere Stoffe vorhanden, die auf das spec. Gew. der Lösung einen Einfluss äussern, so lässt sich die Menge des Rohrzuckers bestimmen: 1. Aus dem Gewicht der Kohlensäure, welche bei der Weingährung des Zuckers gebildet wird, oder der Menge des entstandenen Weingeists. 100 Th. Rohrzucker liefern nach der älteren Annahme nach Aufnahme von 5,26 Th. Wasser 51,44 Th. Kohlensäure und 53,80 Th. absol. Weingeist, nach PASTEUR's directen Bestimmungen 49,12 Th. Kohlensäure und 51,01 Th. absol. Weingeist, da der Rest des Zuckers zur Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure verbraucht wird. Vergl. unten, und BUIGNET's Beschreibung dieses Verfahrens (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 239). — 2. Aus dem Gewicht des Kupferoxyduls, welches der Zucker aus tartersaurem Kupferoxyd-Kali zu reduciren vermag, oder aus dem Maass einer Lösung von bestimmtem Gehalt an Kupferoxyd. Hierbei muss Rohrzucker durch Erhitzen mit Säuren vorher in Invertzucker übergeführt sein, welcher letztere ebensoviel Kupferoxyd reducirt wie Traubenzucker. Vergl. beim Traubenzucker. — 3. *Aus dem Rotationsvermögen der Lösung.* Ist nur Rohrzucker oder doch ausser diesem keine optisch wirksame Substanz vorhanden, so berechnet sich aus dem Rotationsvermögen der Zuckergehalt der Lösung nach VII, 681. Trüben oder schleimigen Lösungen fügt man $^1/_{10}$ Maass Hausenblaselösung hinzu, dann nach dem Schütteln $1^1/_2$ Maass Weingeist, wo das Gemisch, ohne dass erhitzt zu werden braucht, gerinnt und ein zur Beobachtung geeignetes Filtrat erhalten wird. Gefärbte Lösungen werden durch Thierkohle entfärbt, da diese aber (nach einigen Angaben) Zucker aufnimmt, so verwirft man das zuerst ablaufende Viertel und verwendet erst vom Rest zur Beobachtung. — Hält die Lösung ausser Rohrzucker noch Traubenzucker (Invertzucker oder eine andere optisch wirksame Substanz, deren Rotationsvermögen durch Erhitzen mit Säuren unverändert bleibt), so lässt sich die Menge des Rohrzuckers dadurch bestimmen, dass man das Ro-

tationsvermögen der Lösung vor und nach der Inversion (VII, 689), im letzteren Falle mit Berücksichtigung der Temperatur feststellt. Man fügt in diesem Falle nach der ersten Beobachtung je 100 Ccn. der Lösung 10 Cc. rauchende Salzsäure hinzu, erhitzt auf 6-° und erhält hierbei eine Viertelstunde. Da das Rotationsvermögen der auf die ursprüngliche Temperatur abgekühlten Lösung jetzt (falls man die Beobachtung in einem um ein Zehntel längeren Rohr vornimmt), soweit es durch den Traubenzucker hervorgebracht wurde, unverändert geblieben ist, aber an der Stelle des Rohrzuckers jetzt Invertzucker vorhanden ist, so berechnet sich aus dem diesem eigenthümlichen Rotationsvermögen der Gehalt an Rohrzucker wie folgt. — Das vor der Inversion beobachtete Rotationsvermögen (a) war bei Gehalt der Lösung an Traubenzucker zusammengesetzt aus dem Molecularrotationsvermögen (r) des Rohrzuckers (R) und aus dem des Traubenzuckers (tT), also ist $a = rR + tT$. Das nach der Inversion beobachtete Rotationsvermögen (α') ist zusammengesetzt aus dem unverändert gebliebenen Rotationsvermögen des Traubenzuckers (tT) und dem des Invertzuckers (iR), also ist $a' = iR + tT$. Es ist folglich auch die Differenz der vor und nach der Inversion beobachteten Drehungsgrade nach rechts, oder $a - a'$ gleich dem Ausdrucke $rR - iR$, oder $a - a' = R\,(r-i)$ oder endlich $R = \frac{a-a'}{r-i}$. Eine Zuckerlösung habe vor der Inversion die Ebene des polarisirten Lichtstrahls um 25,96 Grade nach rechts, nach der Inversion um 5,80 Grade nach rechts bei 14° Temperatur abgelenkt, so ist also $a = 25{,}96$ und $a' = 5{,}80$ gefunden. Das Molecularrotationsvermögen des Rohrzuckers (r) zu 73,8 Grad, des Traubenzuckers zu 56 Grad, des Invertzuckers (genauer: das Rotationsvermögen derjenigen Menge Invertzucker, welche aus der bei Feststellung des Molecularrotationsvermögens des Rohrzuckers zu Grunde gelegten Gewichtseinheit Rohrzucker entstehen würde), zu —27 Grad bei 14° Temperatur angenommen, ergibt sich, dass $R = \frac{25{,}96 - 5{,}80}{73{,}8 + 27}$ oder $R = \frac{20{,}16}{100{,}8}$ oder gleich 0,20 ist, welche Zahl also die Anzahl von Gewichtstheilen Rohrzucker, die in einer Gewichtseinheit der angewandten Lösung, oder mit hundert multiplicirt den Procentgehalt der untersuchten Lösung an Rohrzucker ausdrückt.

Eine andere Zuckerlösung habe 9,36 Grad Ablenkung nach rechts, nach der Inversion 10,80 Grad Ablenkung nach links (= — 10,80 Grad Ablenkung nach rechts) gezeigt. Hier ist $a = 9{,}36$, $a' = -10{,}80$, $a - a' = 9{,}36 + 10{,}80$ oder $= 20{,}16$ gefunden, welche Zahl durch 100,8 dividirt wiederum 0,2, oder für den Procentgehalt der Lösung an Rohrzucker 20 ergibt. — War in beiden Fällen die Art der 2. (ausser Rohrzucker vorhandenen) optischen wirksamen Substanz festgestellt, so liess sich aus den Beobachtungen ein Schluss auf ihre Menge ziehen, war umgekehrt ihre Menge bekannt, so ergab sich ihre Beschaffenheit, man erfuhr z. B., dass im ersten Falle Traubenzucker, im zweiten Falle Invertzucker ausser Rohrzucker in der ursprünglichen Lösung enthalten war. Dieses Verfahren ist nur dann zulässig, wenn man nach der Inversion die Ablenkung bei einer Temperatur beobachtete, für welche das (mit der Temperatur veränderliche) Molecularrotationsvermögen des Invertzuckers bereits festgestellt ist. Nach Biot (*Compt. rend.* 15, 523, 619 und 694; 17, 755) und Clerget. Vergl. Clerget's Methode (*N. Ann. Chim. Phys.* 26, 175; *Ann. Pharm.* 72, 145; Ausz. *Compt. rend.* 23, 259; *Lieb. Kopp* 1849, 126). Dieselbe setzt die Anwendung von Soleil's Saccharimeter voraus und bezeichnet Clerget die Ablenkung, welche 1 Mm. Quarz oder 200 Mm. einer Normalrohrzuckerlösung, die 16,471 Gr. Rohrzucker in 100 Cc. enthält, hervorrufen, mit 100°.

Eigenschaften. Grosse wasserhelle Krystalle des 2- und 1gliedrigen Systems. Fig. 83 ohne t. Combination einer rhombischen Säule u mit durch m abgestumpften scharfen Seitenkanten der basischen schiefen Endfläche i. Zusammengesetztere Krystalle zeigen auch noch eine hintere

schiefe Endfläche f (Fig. 84), sowie eine vordere (in der Figur nicht ersichtliche) schiefe Endfläche f zwischen i und m, ferner die der Klinodiagonale parallele Säule α, welche meistens nur an der linken Seite entwickelt ist. Nach diesen Flächen richtet sich (nach HANKEL) die Krystallelectricität (I, 297), indem an dieser Seite eines Krystalls, an welchem die beiden αFlächen ausgebildet sind, bei abnehmender Wärme der antiloge (negative) Pol auftritt. — Aus Kochsalzlösung erhielt RAMMELSBERG die Säule α vollständig. Derselbe beobachtete noch die (die Combinationskante i : u abstumpfende und mit α und m in einer Zone liegende) Octaederfläche 0, welcher auf der hintern Seite eine ebenso liegende 0′ entspricht. Diese beiden Flächen sind bis jetzt nur auf der linken Seite gefunden. Die Krystalle durch Ausdehnung von m in dem Sinne von rechts nach links gewöhnlich tafelförmig: u : u = 101° 32′ WOLFF, 101° 30′ RAMMELSBERG; m : i = 103° 30′ W., 103° 17′ R.; m : f′ = 134° 23′ R., i : f′ = 140° 40′ R., m : f = 115° 33′ R., i : f = 141° 0′ W., 140° 43′ R. Deutlich spaltbar parallel m. Zwillinge haben die Fläche m gemeinsam, die schiefen Endflächen i liegen umgekehrt, die linken Seiten der Krystalle einander zugewendet. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf m und i, MILLER (*Pogg.* 56, 630), die eine optische Axe weicht von der senkrechten auf m um 1° 26′ nach unten ab, die andere liegt ungefähr 50° darüber. WOLFF (*J. pr. Chem.* 28, 129). RAMMELSBERG (*Handbuch*, Berlin 1855, 397). Vergl. auch KOBELL (*Repert.* 34, 279), HANKEL (*Pogg.* 49, 495), KOPP (*Einleitung*, Braunschweig 1849, 312), BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 287).

Molecularrotationsvermögen*) rechts $[\alpha]j = 73{,}84$ DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 42, 901), 71,26 (oder $[\alpha]r = 54{,}636$). BIOT (*Compt. rend.*

*) Den früheren (IV, 57) Angaben über Rotationsvermögen ist hier noch die Erklärung der im Texte gebrauchten Ausdrücke *Molecularrotationsvermögen*, *specifisches Rotationsvermögen* (oder des für diese Ausdrücke gebrauchten Zeichens $[\alpha]$) hinzuzufügen. Unter Molecularrotationsvermögen versteht man die in Graden ausgedrückte Winkeldrehung der Polarisationsebene, welche eine 100 Millim. lange Schicht der reinen Substanz ausüben würde, wenn diese eine Dichtigkeit von = 1 hätte. Dieses $[\alpha]$ als bekannt vorausgesetzt, ergibt sich die Drehung a der Polarisationsebene, welche durch eine 100 Millim. lange Schicht einer Lösung, in welcher ε-Gramme Substanz in einem Gramm Lösung enthalten sind, zu $a = \varepsilon[\alpha]$, vorausgesetzt, dass die Lösung ein spec. Gew. = 1 hätte. Ist jedoch das spec. Gew. der Lösung $= \delta$, so wird $a = \varepsilon[\alpha]\delta$. Hat die Schicht eine Dicke von λ-mal 100 Millimetern, so wird endlich $a = \varepsilon[\alpha]\delta\lambda$. — Ist die Drehung a durch die Beobachtung gefunden, so findet man die Menge der Substanz in einem Gramm Lösung: $\varepsilon = \frac{a}{[\alpha]\delta\lambda}$, und hieraus den Procentgehalt der Lösung. — Will man dagegen das Molecularrotationsvermögen $[\alpha]$ einer Substanz bestimmen, so hat man dafür $[\alpha] = \frac{a}{\varepsilon\delta\lambda}$.

Beispiel. 1. Es sei das spec. Gew. einer Traubenzuckerlösung (mit $[\alpha] = 57{,}6$) zu 1,048, ihr Rotationsvermögen zu 13,7 Grad im 2 Decimeter langen Rohr gefunden, so enthält ein Gramm der Lösung $\varepsilon = \frac{13{,}7}{57{,}6 \,.\, 2 \,.\, 1{,}048}$ $= 0{,}11347$ Gr. Traubenzucker oder die Lösung 11,347 Proc.

2. Es sei durch Auflösen von 11,347 Gr. Traubenzucker in 88,653 Gr. Wasser eine Lösung hergestellt, deren spec. Gewicht zu 1,048 und deren Rotationsvermögen zu 13,7 Grad im 2 Decimeter langen Rohr gefunden wurde, so ergibt sich das Molecularrotationsvermögen des Traubenzuckers zu

$$[\alpha] = \frac{13{,}7}{0{,}11347 \,.\, 2 \,.\, 1{,}048} = 57{,}6.$$

Ist (wie dieses gemeiniglich geschieht) die Lösung durch Abwägen der Substanz und Auffüllen auf ein bestimmtes Maass dargestellt, so ist entwe-

15,625 und 706). Nach DUBRUNFAUT war BIOT's Rohrzucker nicht völlig rein. Vergl. auch WILHELMY (*Pogg.* 81, 527; *Lieb. Kopp* 1850, 176). Wenig veränderlich mit der Temperatur. VENTZKE.

Spec. Gew. 1,6065 FAHRENHEIT, 1,63 DUBRUNFAUT, 1,593 bei 3,9°, JOULE u. PLAYFAIR (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 121), der Krystalle 1,58, des Pulvers 1,61 KOPP, des Kandis 1,58933 bei 13°, des geschmolzenen Gerstenzuckers 1,5092 BIOT (*Ann. Pharm.* 52, 195). Nächst dem Milchzucker die härteste Zuckerart; leuchtet beim Schlagen im Dunkeln.

Im Vacuum oder bei 100°.			BERZELIUS.	LIEBIG.	ERDMANN u. MARCHAND.
24	144	42,11	41,48	42,30	42,15
22	22	6,43	7,05	6,45	6,47
22	176	51,46	51,47	51,25	51,38
$C^{24}H^{22}O^{22}$	342	100,00	100,00	100,00	100,00

Auch viele andere Chemiker analysirten den Rohrzucker, so PROUT, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, DÖBEREINER, W. CRUM, BERTHOLLET, HERRMANN, BRUNNER (*Pogg.* 34, 333), O. HENRY u. PLISSON (*J. Pharm.* 16, 597), ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 23, 174), PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 113).

Kandis und Raffinade, aus Runkelrüben, Zuckerrohr und Ahorn bereiteter Zucker wurden mit gleichen Resultaten untersucht.

LIEBIG (*Pogg.* 31, 341; *Ann. Pharm.* 9, 21) gab auf Grund der Zersetzungsproducte zuerst die richtige Formel, die BERZELIUS (*Jahresber.* 15, 291) annahm. Frühere Formeln: $C^{12}H^{11,5}O^{11}$, BERZELIUS, $C^6H^6O^6$, DÖBEREINER, $C^5H^5O^5$, DUMAS u. BOULLAY, $C^8H^8O^8$, PROUT.

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen auf 160 bis 161° (180° PELIGOT) schmilzt Rohrzucker ohne Gewichtsverlust zur klaren, blassgelben Flüssigkeit, aus der nur ein Theil des Zuckers wieder krystallisirt erhalten werden kann. BERZELIUS (*Pogg.* 47, 321). Erhält man die geschmolzene Masse mässig lange bei derselben Temperatur, so wird sie ohne Gewichtsverlust vollständig in Levulosan und Traubenzucker zerlegt. $C^{24}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{10}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$. GELIS.

Der geschmolzene Zucker sieht aus wie Fruchtzucker, aber reducirt nur halb so viel weinsteinsaures Kupferoxydkali wie ein gleiches Gewicht Traubenzucker. Er gährt nur zur Hälfte, wobei der Traubenzucker zerstört

---

der das spec. Gew. zu bestimmen und aus diesem der Procentgehalt der Lösung zu berechnen, oder man berechnet (nach BERTHELOT) das Molecularrotationsvermögen aus der beobachteten Drehung = a, dem Gewicht der aufgelösten Substanz in Grammen = p, dem Volum der Lösung, die p enthält, in Cubiccentimetern = V, und der Länge des Rohrs in Decimetern = l, mit Hülfe der (aus obiger abgeleiteten) Formel $[\alpha] = a \frac{V}{lp}$.

Beispiel. Es seien 11,892 Gr. Traubenzucker in Wasser gelöst, das Maass der Lösung zu 100 Cubiccent. festgestellt, die Beobachtung im 2 Decimeter langen Rohr habe 13,7 Gr. Rotation ergeben, so ist

$$[\alpha] = 13,7 \frac{100}{2 . 11,892} = 13,7 . 4,205 = 57,6.$$

Die Angaben des Textes über die Grösse von $[\alpha]$ beziehen sich entweder auf den rothen Strahl und sind dann mit $[\alpha]r$ bezeichnet, oder auf den gelben (mit der Uebergangsfarbe zwischen violett und blau gleichwerthigen) und sind dann mit $[\alpha]$ oder $[\alpha]j$ bezeichnet. Fast alle neueren Angaben gelten für die Uebergangsfarbe, die für den rothen Strahl werden nach BIOT durch Multiplication mit $^{30}/_{23}$ den ersteren gleichwerthig. KR.

wird und Levulosan in Lösung bleibt. Er lenkt das polarisirte Licht um [α]j = 35 bis 38° nach rechts ab, etwa so, wie es ein Gemisch von Levulosan und Traubenzucker nach gleichen Atomen thun würde. GÉLIS (*Compt. rend.* 48, 1062).

Der im Chlorzinkbade bei 160° geschmolzene Zucker besitzt ein kleineres Molecularrotationsvermögen als Rohrzucker, krystallisirt nicht wieder, zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in absolutem Weingeist und geht mit Hefe in Gährung über. MITSCHERLICH (*Pogg.* 55, 222; *Berz. Jahresber.* 22, 482). Der geschmolzene Zucker besitzt eine andere spec. Wärme als Rohrzucker, HERMANN (*J. pr. Chem.* 12, 295), der amorphe Zucker einen andern Schmelzpunkt als der krystallisirte, WÖHLER (*Ann. Pharm.* 51, 755). — Schmelzt man Rohrzucker mit etwas Wasser, wie zur Darstellung von Bonbons oder Gerstenzucker, bei einer 165° nicht übersteigenden Temperatur, so erstarrt die Masse beim Erkalten glasig und besteht noch grösstentheils aus Rohrzucker, der Wasser eingeschlossen enthält. Dieses Wasser löst beim Liegen Theilchen des Rohrzuckers, die dann herauskrystallisiren (weil ein amorpher Körper leichter in Wasser löslich ist als ein krystallischer), bis durch fortdauerndes Auflösen und Herauskrystallisiren die ganze Masse krystallisch geworden oder abgestorben ist. MITSCHERLICH. Lässt man geschmolzenen Zucker, der sich im glasigen Zustande befindet, bis auf 38° abkühlen und zieht ihn dann, während er noch zähe ist, rasch und öfters aus, indem man ihn doppelt zusammenlegt, bis er endlich aus einer Masse von Fäden besteht, so verwandelt er sich, indem seine Temperatur in 2 Minuten von 40 auf 80° steigt, in eine krystallisch-körnige Masse. Diese entsteht auch beim Liegen von Gerstenzucker und Bonbons nach längerer Zeit. GRAHAM. — Der durch Erhitzen mit sehr wenig essigsäurehaltigem Wasser zur glasartig erstarrenden Masse geschmolzene Rohrzucker von 1,509 spec. Gew. dreht die Polarisationsebene schwächer als Rohrzucker, und im festen Zustande etwas schwächer als im wieder aufgelösten. BIOT (*Ann. Pharm.* 52, 195).

Beim Erhitzen über 180° tritt Bräunung und Gewichtsverlust ein, und jetzt der Luft dargeboten, zieht der geschmolzene Zucker mehr Wasser an, als er verloren hatte, zerfliesst, und verhält sich gegen Alkalien wie Traubenzucker. PELIGOT. Die erste Bräunung des Zuckers erfolgt bei anhaltendem Erhitzen auf 160° und ohne Gewichtsverlust, indem das bei Bildung von Caramelan freiwerdende Wasser noch vorhandenes Levulosan in Linksfruchtzucker verwandelt. GÉLIS.

Längere Zeit zwischen 210 und 220° erhalten, bläht sich der Rohrzucker auf, wird immer dunkler braun, entwickelt viel Wasser, welches Spuren von Essigsäure und flüchtigem Oel (Furfurol, VÖLCKEL) hält, und ist, wenn das Aufblähen aufgehört hat, in Caramel verwandelt, dem bisweilen unveränderter Zucker und ein bitteres Product (Assamar) beigemengt sind. Bei höherer Temperatur oder zu langem Erhitzen wird aus dem Caramel unter abermaligem Wasserverlust ein in Wasser unlösliches Product erzeugt. PELIGOT. Noch bei 250° ist der Rückstand des Zuckers grösstentheils in Wasser löslich, und nur wenig der unlöslichen Substanz (VÖLCKEL's Caramelan) gebildet, deren Entstehung bei 250 bis 300° reichlicher erfolgt, unter gleichzeitigem Auftreten der späteren Zersetzungsproducte. VÖLCKEL. Schon bei 190° entstehen aus dem Rohrzucker nacheinander 3 Producte, deren erstes, Caramelan, die Hauptmenge des Rückstandes bildet, wenn der Verlust 10 Proc. beträgt, während bei 14 bis 15 Proc. Verlust Caramélèn und bei 25 Proc. fast nur Caramélin

erhalten werden. Gélis. Auch Reichenbach's Assamar wird beim Rösten des Rohrzuckers (beim Erhitzen auf 225°, Pohl) erzeugt. Vergl. auch Mulder (*J. pr. Chem.* 16, 245).

Entzieht man dem durch Erhitzen von Rohrzucker oder Traubenzucker im Oelbade auf 210 bis 220° erhaltenen Rückstande durch Weingeist unzersetzten Zucker und bitter schmeckende Materie, so bleibt Peligot's *Caramel* als geschmacklose, schwarze, glänzende Masse, die nach dem Trocknen bei 180° im Mittel 46,65 Proc. C, 6,18 H und 47,17 O hält, der Formel $C^{24}H^{18}O^{18}$ (Rechnung 47,06 Proc. C, 5,88 H und 47,06 O) entsprechend. Dieses ist löslich in Wasser, fällbar durch Barytwasser und ammoniakalischen Bleizucker, nicht gährungsfähig und unlöslich in Weingeist. Peligot. Vergl. auch Pohl (*Wien. Acad. Ber.* 41, 623; *J. pr. Chem.* 82, 148). —

Wird der durch Erhitzen auf 250° erhaltene Rückstand des Rohrzuckers mit Wasser von Caramel befreit, so bleibt schwarzes, in Weingeist unlösliches, in Kalilauge theilweis lösliches *Caramelan*, 55,09 Proc. C, 5,14 H und 39,77 O haltend, also $C^{24}H^{13}O^{13}$ (Rechnung 55,17 Proc. C, 4,98 H und 39,85 O). Völckel (*Ann. Pharm.* 85, 94). Beide Substanzen sind nach Gélis gemengter Natur. Vergl. unten.

Reichenbach's *Assamar*. (Vgl. VII, 685 Völckel's *Assamar*). Der beim Rösten von Zucker entstehende bittere Stoff. — Bildet sich auch beim Rösten von Gummi, Stärkmehl, Kleber, Leim, Eiweiss, Fleisch, beim Rösten, Backen oder Braten von Speisen, welche diese Stoffe enthalten. — Reichenbach erhitzt einen dieser Stoffe, am besten ungesalzenes Weizenbrot auf heissen Heerdplatten, bis es schwarzbraun geworden, zerstösst noch warm und erschöpft das bei Luftabschluss erkaltete Pulver mit absolutem Weingeist. Er entfernt den Weingeist durch Abdestilliren, erhitzt den Rückstand mit Wasser befeuchtet auf 100°, lässt sehr langsam erkalten, entfernt ausgeschiedenes Fett, neutralisirt mit Kalkmilch, erhitzt zum Kochen und fügt in kleinen Antheilen 20 bis 30 Maass oder so viel absoluten Weingeist hinzu, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich auch beim Kochen nicht wieder löst. Nachdem von der erkalteten klaren Lösung der Weingeist abdestillirt ist, wird der Rückstand wiederholt und so oft in heissem Weingeist gelöst, als beim Erkalten noch etwas ausgeschieden wird, die klare Lösung mit Aether in kleinen Antheilen versetzt, so lange der ausgeschiedene Niederschlag noch süss schmeckt, und das bei allen diesen Operationen gelöst gebliebene Assamar durch Abdestilliren des Aethers und Weingeists, dann durch Trocknen in kleinen Mengen gewonnen. — Festes, durchsichtiges, bernsteingelbes, amorphes Gummi, spröde, von muschlichem Bruch. Schmilzt beim Erhitzen. Schmeckt rein und angenehm bitter. Neutral. — Wird beim *Erhitzen* für sich oder mit Wasser zerlegt und geht unter Verlust der Bitterkeit in denjenigen Stoff über, der bei der Bereitung des Assamars durch Weingeist ausgeschieden wird. — Assamar wird zersetzt: durch *Chlor* in der Wärme, unter Verlust der Farbe; durch heisse *Salpetersäure*, ohne Bildung von Schleimsäure oder Kleesäure, durch *Vitriolöl* unter Schwärzung, nicht durch verdünnte Schwefelsäure. Es wird durch kalte *Kalilauge* nicht verändert, verliert beim Kochen damit seine Bitterkeit, die auch Säuren nicht wieder hervorrufen. Es reducirt *salpetersaures Silberoxyd*, scheidet aus *Chlorgold* blauschwarzen Niederschlag, aus *essigsaurem*, nicht aus *schwefelsaurem Kupferoxyd* Oxydul. Nicht gährungsfähig. — Assamar ist hygroscopisch, zerfliesslich und in *Wasser* nach allen Verhältnissen löslich, nicht fällbar durch *Säuren*, *Alkalien*, *alkalische Erden*, *Borax*, *Gallustinctur* und *Hausenblase*. Es löst sich langsam und wenig in kaltem, reichlich in kochendem absoluten *Weingeist* und wird theilweis durch Aether gefällt. Reichenbach (*Ann. Pharm.* 49, 1). Da Pohl (*Wien. Acad. Ber.* 41, 623) fand, dass das weingeistige, rein bittere Extract des auf 228° erhitzten Rohrzuckers in Wasser gelöst nach Jahren süssschmeckend wird, so hält er das Assamar der Rückbildung in Traubenzucker für fähig.

2. Wird Rohrzucker der *trockenen Destillation* unterworfen, so bläht er sich, nachdem vorher Umwandlung in Caramel erfolgt ist, bei etwa 250 bis 300° stark auf, liefert anfangs schwach saures gelbes, dann dunkler gefärbtes trübes und endlich dickflüssiges, stark saures Destillat. Bei langsamem Erhitzen entweichen erst gegen Ende der Destillation Gase, 12 bis 18 Proc. vom Zucker betragend, während 32 bis 34 Proc. aufgeblähter kohliger Rückstand bleiben. — Vergl. auch CRUIKSHANK (*Scher. J.* 1, 637); VAUQUELIN (*Bull. Pharm.* 3, 49). Das zuerst entweichende *Gas* ist fast reine Kohlensäure, der sich dann Kohlenoxydgas und Sumpfgas beimengen. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 86, 63). — Das wässrige Destillat (VÖLCKEL's *Zuckeressig*) klärt sich beim Stehen durch Abscheidung von dickflüssigem Oel. Mit diesem der gebrochenen Destillation unterworfen, lässt es eine sehr flüchtige gelbliche Flüssigkeit übergehen, die Aldehyd (*Ann. Pharm.* 87, 303), Aceton und Essigsäure hält, und welcher bei fortgesetztem Destilliren ein Gemenge von saurem Wasser und gelbem Oel folgt, während eine dicke rothbraune Flüssigkeit, VÖLCKEL's *Zuckertheer*, bleibt. — Das *gelbe Oel* nach Zusatz von Kalilauge mit Wasser destillirt, entwässert, dann für sich rectificirt, lässt zwischen 100 und 160° $^{1}/_{10}$ der ganzen Menge übergehen, von 1,005 spec. Gew. bei 15°, neutral, mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd in Berührung Silber abscheidend, durch Kalilauge unter brauner Färbung zerstörbar. Der Rest von 160 bis 180° Siedpunkt hält hauptsächlich Furfurol (V, 467) (nach VÖLCKEL in verschiedenen Varietäten), neben wenig durch Kalilauge unveränderlichem Oel und durch den Geruch erkennbaren Spuren Bittermandelöl. — Dem durch Abdestilliren vom Oel möglichst befreiten *Zuckeressig* kann durch Schütteln mit Aether noch Furfurol entzogen werden, er lässt bei jedesmaligem Rectificiren Zuckertheer zurück, durch Zersetzung von Assamar-Essigsäure entstanden, während von dieser und gewöhnliche Essigsäure übergehen. — Der *Zuckertheer* hält Zersetzungsproducte, theils der flüchtigen Oele, theils des Assamars. Destillirt man vom rohen Zuckeressig $^{3}/_{4}$ ab, entfernt aus dem erkalteten Rückstande durch Abfiltriren die Zersetzungsproducte der flüchtigen Oele und destillirt das Filtrat, so geht unter 120° viel saurer Zuckeressig über, während rothbrauner, nach dem Erkalten dickflüssiger Zuckertheer bleibt, 6 Proc. vom Zuckeressig betragend, von stark bitterem und saurem Geschmack. Dieser scheidet auf Zusatz von Wasser ein rothbraunes, weiches Zersetzungsproduct des Assamars aus, von dem durch Eindampfen des Filtrats und Fällen mit Wasser noch mehr erhalten wird, während in der überstehenden, rothbraunen Flüssigkeit ein bitterer Stoff, VÖLCKEL's Assamar, gelöst bleibt.

VÖLCKEL's *Assamar.* Man neutralisirt die aus Zuckertheer erhaltene rothbraune Flüssigkeit genau mit Soda, verdunstet im Wasserbade zum Syrup, entzieht diesem durch Auskochen mit absolutem Weingeist Assamar u. a. St., fällt den erkalteten Absud mit mehreren Maass Aether, wodurch essigsaures Natron und rothbraune Substanzen abgeschieden werden. Die ätherweingeistige Lösung im Wasserbade destillirt, lässt Assamar als braunen Syrup zurück, den man durch Auflösen in Aether, Verdunsten des ätherischen Filtrats, Auflösen in Wasser, Abfiltriren des Ungelösten und Verdunsten im Vacuum reinigt. So bleibt ein durchsichtiger gelbrother, dickflüssiger, neutraler Syrup, der im Vacuum nicht fest wird und im Mittel 54,70 Proc. C, 5,40 H und 39,90 O hält. (Hieraus berechnet VÖLCKEL die Formel $C^{20}H^{11}O^{11}$, aber wahrscheinlicher erscheint eine der Formeln $5C^{24}H^{13}H^{13} + HO$, oder $C^{36}H^{20}O^{20}$, welche erstere dieselbe Zusammensetzung wie die VÖLCKEL's verlangt, während der letzteren 54,54 Proc. C, 5,05 H und 40,41 O entsprechen. KR.) Dieser ist nach VÖLCKEL einerlei mit REICHENBACH's

Assamar, bevor dasselbe bei REICHENBACH's Darstellungsweise durch Trocknen verändert und fest wird. — Assamar wird beim *Erwärmen* dünnflüssiger, aber auch bei 120 bis 130° nicht fest, es zerlegt sich über 200° unter Bildung einer festen Substanz. — Es wird beim Kochen mit verdünnter *Salzsäure* unter gleichzeitiger Bildung von Spuren Ameisensäure und flüchtigem Oel in einen braunen, in Wasser unlöslichen Körper verwandelt, der im Mittel 65,18 Proc. C, 4,55 H und 30,77 O hält, also wie MULDER's Ulmin aus Zucker und vielleicht der Formel $C^{24}H^9O^9$ entsprechend zusammengesetzt ist. Dieser Körper wird durch Behandeln mit Kalilauge weiter in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil zerlegt, die beide noch Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie Wasser halten. — Beim Kochen von Assamar mit *Kalilauge* werden ähnliche Producte wie durch Säuren erhalten. Fällt man die rothbraune alkalische Lösung nach mehrstündigem Kochen mit Salzsäure, so werden braune Flocken erhalten, die nach dem Auswaschen mit Kalilauge übergossen sich theilweis lösen, theilweis zur unlöslichen Kaliverbindung aufquellen und durch Salzsäure vom Kali befreit 61,36 Proc. C, 4,60 H und 34,04 O halten, der Formel $C^{12}H^5O^5$ (Rechnung 61,53 C, 4,27 H, 34,20 O) entsprechend. — Assamar färbt wässriges *2fach-chromsaures Kali* beim Kochen braun und reducirt ammoniakalisches *salpetersaures Silberoxyd* beim Erwärmen. — Es ist hygroscopisch, löst sich leicht in *Wasser* und wird durch Thierkohle aus der Lösung gefällt. Es löst *Kalkhydrat*, fällt ammoniakalischen *Bleizucker* und löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 85, 74).

3. Beim Ueberleiten von *Sauerstoff* oder gewöhnlicher reichlicher noch von ozonisirter *Luft* über trocknen oder wässrigen Rohrzucker werden bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure und Wasser gebildet, aber der Rest des Zuckers bleibt unverändert zurück. Ein Stück Rohrzucker (eine Drachme wiegend) drei Monate mit abgeschlossenem Sauerstoff über Quecksilber in Berührung, hatte in 95 Ccn. Sauerstoff 5 Cc. Kohlensäure erzeugt. KARSTEN (*Berl. Acad. Ber.* Jan. 1860; Ausz. *J. pr. Chem.* 79, 226). — Die wässrige Lösung des Rohrzuckers wird durch Ozon nicht verändert. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 110, 103). Wird Rohrzuckerlösung mit wenig Kalkhydrat vermischt unter einer Schicht von ozonisirtem Terpenthinöl sieben Monate aufbewahrt, so bildet sich Oxalsäure, während der Rest des Zuckers unverändert bleibt. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 58, 426).

Leitet man *Sauerstoffgas* über ein Gemenge von Rohrzucker mit Platinschwamm, so beginnt bei 140 bis 150° Bildung von Wasser und Kohlensäure, bei 250° ist der Zucker vollständig zersetzt. REISET u. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 285, *J. pr. Chem.* 29, 365). — Bei gewöhnlicher Temperatur mit Platinmohr gemengter Rohrzucker wird durch Sauerstoff nicht verändert, aber erhitzt sich auf Zusatz von Kali und oxydirt sich zu Kohlensäure und Wasser. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 29, 452).

4. Im offenen *Feuer* bläht sich Rohrzucker mit gewürzhaft stechendem Geruch nach Caramel auf und verbrennt mit weisser Flamme. — Beim Verbrennen grosser Massen Zucker tritt heftiger, dem Acroleïn verwandter, die Augen reizender und entzündender Geruch auf. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 47, 148).

5. Rohrzucker entzündet sich beim Zusammenreiben mit 8 Th. *Bleisuperoxyd*. BÖTTGER. Seine wässrige Lösung liefert beim Kochen mit Bleisuperoxyd Ameisensäure und Kohlensäure, doch weniger leicht als Traubenzucker. STÜRENBERG (*Ann. Pharm.* 29, 291.)— Liefert

beim Destilliren mit *Braunstein* und *verdünnter Schwefelsäure* Ameisensäure und ein stark riechendes gelbes Oel, schwerer als Wasser, das sich durch Neutralisiren des Destillats mit einer Basis, Abdestilliren des Flüchtigen und Rectificiren über Chlorcalcium rein erhalten lässt und dann sich in Wasser löslich zeigt. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 368). Vergl. auch GMELIN (*Pogg.* 16, 55). Ohne Zusatz von Schwefelsäure verändert Braunstein Zucker nicht. STÜRENBERG. — Beim Destilliren mit *2fach-chromsaurem Kali* und mässig verdünnter Schwefelsäure wird Ameisensäure erhalten. W. u. R. ROGERS. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 44). Versetzt man Rohrzuckerlösung mit heissem conc. wässrigen 2fach-chromsauren Kali und erhitzt zum Sieden, so erfolgt heftige, auch nach Entfernung des Feuers fortdauernde Einwirkung, bis die Lösung grün geworden. Ist $^1/_8$ oder mehr Stärkesyrup beigemischt, so erfolgt keine Einwirkung und Farbenveränderung. REICH (*J. pr. Chem.* 43, 72).

Aus wässrigem *übermangansauren Kali* scheidet verdünnte Rohrzuckerlösung ohne Gasentwicklung Mangansuperoxyd und bildet kleesaures Kali, das bei Ueberschuss von übermangansaurem Kali in kohlensaures Salz verwandelt wird. LIEBIG u. PELOUZE (*Ann. Pharm.* 19, 279). GREGORY u. DEMARCAY. Hält die Lösung nur $^1/_2$ bis 1 Proc. Zucker, so wird derselbe nicht verändert. MONIER (*Compt. rend.* 46, 577).

Fügt man zu einem Gemenge von 2 Th. Rohrzucker mit 1 Th. Kalkhydrat 3 Th. trockenen Chlorkalk, dann Wasser bis ein steifer Brei entsteht, so erhitzt sich die Masse nach einiger Zeit unter Aufblähen und Freiwerden von Chlorgas und bildet auf Zusatz von mehr Wasser eine lockere Gallerte, die ausser nicht bestimmten Stoffen Verbindungen des Kalks mit unterchloriger Säure, Kohlensäure, Chloressigsäure und Pectinsäure (? KR.) hält. — Bei Anwendung von der doppelten Menge Chlorkalk wird unter weniger heftiger Einwirkung Aepfelsäure gebildet. SCHOONBRODT (*Par. Soc. Bull.* 1861, 77). SCHOONBRODT gibt folgende Formeln: a für Bildung der Pectinsäure (oder Parapectinsäure) $2C^{12}H^{11}O^{11} + 3CaO,ClO = C^{24}H^{15}O^{21},2HO + 3CaCl + 5HO$; b. für Bildung der Aepfelsäure: $C^{12}H^{11}O^{11} + 3CaO,ClO = 3(C^4H^2O^4,HO) + 2HO + 3CaCl$.

6. Beim Destilliren mit *Schwefel* entwickelt Rohrzucker Hydrothion, brennbare Gase und lässt metacetonartige Flüssigkeit übergehen. HLASIWETZ (*Wien Acad. Ber.* 5, 184). Mit Schwefelkalium oder Schwefelcalcium werden ähnliche Producte erhalten.

7. *Iod* entfärbt sich beim Kochen mit Rohrzuckerlösung und geht in Hydriod über. LASSAIGNE (*J. chim. méd.* 9, 654). — Werden zu wässrigem Rohrzucker nacheinander gleiche Atome 2fach-kohlensaures Kali und Iod gesetzt, so entsteht beim Erwärmen Iodoform. MILLON (*Compt. rend.* 21, 828; *J. pr. Chem.* 37, 53). — Durch wässrige *Iodsäure* wird Rohrzucker bei 100° in 24 Stunden genau in Kohlensäure und Wasser zerlegt. Gegenwart von Blausäure, nicht von gelben oder rothem Blutlaugensalz verhindert diese Zersetzung. MILLON (*Compt. rend.* 19, 271; *N. Ann. Chim. Phys.* 13, 37). — *Brom* wirkt auf Rohrzucker wie Chlor, ROUCHAS (*J. Pharm.* 17, 116), es äussert keine besondere Wirkung. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* 32, 346).

8. Durch trockenes *Chlorgas* wird Rohrzucker selbst bei 100° nicht verändert, aber in feuchtem Chlorgase nimmt er ohne Formveränderung Geruch nach Salznaphta an. LIEBIG. Zuckerpulver verschluckt langsam Chlorgas und wird unter Bildung von Kohlensäure in eine braune starkriechende Masse verwandelt, die an der Luft unter Salzsäurebildung zerfliesst. PRIESTLEY, BOUILLON, VOGEL. — Die braune Masse, welche trocknes Chlor mit Zucker langsam in der Kälte, rascher bei 100° erzeugt, zeigt sich theilweis in Wasser löslich. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 30, 314). — Bei achtstündigem Einwirken von Chlor auf wässrige Zuckerlösung wird höchstens $^1/_{20}$ unter Bildung von Kohlensäure zersetzt. LIEBIG (*Pogg.* 15, 570). Wässriges Chlor verwandelt Zucker in Aepfelsäure und Salzsäure, CHENEVIX, in dieselbe Säure, welche auch aus Gummi entsteht (VII, 643). SIMONIN (*Ann. Chim. Phys.* 50, 322). — Die mit Chlor gesättigte Rohrzuckerlösung nach 24 Stunden mit Kali erwärmt, färbt sich gelb und roth. ROUCHAS (*J. Pharm.* 17, 116). — Mit *unterchloriger Säure* bildet Zucker Salzsäure, wenig Kohlensäure und eine saure Flüssigkeit. BALARD. — Mischt man Rohrzucker mit gleichviel *Chlorkalk*, so erhitzt sich das Gemenge und detonirt mit lebhafter Feuererscheinung nach einigen Minuten. Wird 1 Unze Chlorkalk in 8 Unzen Wasser vertheilt uud zum Filtrat 1 Unze Zucker gemischt, so entweicht nach einigen Minuten aus dem sich erhitzenden Gemenge Kohlensäure, das Bleichvermögen verschwindet und die saure Flüssigkeit setzt etwas oxalsauren Kalk ab. HUNOULT-DESFONTENELLES (*J. Chim. méd.* 18, 23). Dabei entsteht kein Chloroform. CHAUTARD (*N. J. Pharm.* 27, 180). — In alkalischer Lösung verwandelt Chlorkalk den Zucker in Pectinsäure und Milchsäure. SCHOONBRODT (*Compt. rend.* 52, 1071). Concentrirte Zuckerlösung erwärmt sich mit 1 Th. Chlorkalk und 3 Th. Wasser vermischt und bildet Ameisensäure, wenn der Chlorkalk neutral war; Kohlensäure und Wasser, wenn er überschüssiges Kalkhydrat enthielt. BASTICK (*N. J. Pharm.* 14, 20). Vergl. VII, 687.

9. Rohrzucker verschluckt erst nach dem Erhitzen *Fluorborongas* und schwärzt sich. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 58).

10. Die Auflösung des Rohrzuckers in *Wasser* verliert beim Stehen bei Lufttemperatur ihr Rotationsvermögen nach rechts theilweis, endlich ganz und erlangt darauf ein solches nach links, indem der Rohrzucker in Invertzucker übergeht. MAUMENÉ. Diese Veränderung erfolgt nach HOCHSTETTER nicht bei Luftabschluss, aber um so rascher, je reichlicher die Luft Zutritt hat, nach BÉCHAMP nur in Folge von stattfindender Schimmelbildung, daher nicht, wenn man Kreosot zur Lösung hinzufügt. Wässrige Zuckerlösung veränderte sich bei wochenlangem Stehen bei Luftabschluss nicht, aber der Luft dargeboten enthielt sie nach 3 Tagen Spuren von Invertzucker, die sich dann vermehrten. Bei dem reichlichen Luftzutritt, der beim Ueberlaufen von Zuckerlösung über Glasscherben stattfindet, wird schon nach 36 Stunden fast nur unkrystallisirbarer Zucker erhalten. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 29, 21). Lässt man wässrige Lösungen, die in 100 Cubicc. 16,35 Gr. Rohrzucker halten, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so besitzt die Lösung bei Kandis nach 10 Monaten nur noch 22 Proc. des ursprünglichen Rotationsvermögens, nach 1 Jahr ein Rotationsvermögen nach links, 38 Proc. des ursprünglichen betragend. Lösungen von Hutzucker zeigen sich etwas haltbarer, weil sie eine kleine Menge Kalk enthalten. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 39, 914).

Durch sehr langes *Kochen mit Wasser* wird Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker verwandelt. PELOUZE u. MALAGUTI (1836! *Ann. Chim. Phys.* 59, 416). Dabei entsteht nach MALAGUTI zuerst Fruchtzucker, der dann in Traubenzucker übergeht, nach BOUCHARDAT niemals Traubenzucker, aber bei 60-stündigem Kochen ein unkrystallisirbarer Syrup, der dann, besonders bei 110°, in einen eigenthümlichen bittersüssen Schleimzucker überzugehen vermag. Nach DUBRUNFAUT's Versuchen (Zersetz. mit Säuren, vergl. unten) findet unzweifelhaft die Bildung von Traubenzucker und Fruchtzucker gleichzeitig statt, wie auch MAUMENÉ und BÉCHAMP dieses annehmen. — Diese Umwandlung der Rohrzuckerlösung erfolgt bei 90 bis 100°, THENARD, bei abgehaltener Luft ohne Bildung von Säure oder Farbstoff, SOUBEIRAN, aber Durchleiten von Luft durch die kochende Zuckerlösung befördert rasch die Zersetzuug. HOCHSTETTER. Zuckerlösung von 25° B. unter Ersatz des Verdunsteten 1 bis 2 Stunden gekocht, hielt Spuren von umgewandelten Zucker, vielleicht durch vorherige Bildung von Ameisensäure entstanden. Bei fortgesetztem Kochen schreitet die einmal begonnene Umsetzung rasch fort, wobei eine Säure gebildet wird, die Lackmus nicht röthet, aber Alkalien neutralisirt HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 29, 21). — Bei dreistündigem Erhitzen im Wasserbad hatte Kandislösung $3\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. ihres Rotationsvermögens verloren. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 39, 914). Kocht man Rohrzuckerlösung unter Ersatz des Verdunsteten, so wird ihr Rotationsvermögen nach rechts schwächer und endlich ganz aufgehoben. Zu diesem Zeitpuncte und so lange die nun folgende Rotation nach links noch nicht ihre grösste Höhe erreicht hat, hält die Flüssigkeit noch unveränderten Rohrzucker, da Zusatz von Säuren die Rotation nach links noch verstärkt. Ist die Umwandlung erfolgt, wozu 114stündiges Kochen erforderlich, so bewirkt längeres Kochen Bildung von Ameisensäure und Essigsäure und (auch im Kohlensäurestrom) dunkle Färbung, endlich Undurchsichtigwerden, wobei die Rotation nach links abnimmt und die Flüssigkeit endlich wieder durch theilweise Zerstörung des Linksfruchtzuckers schwach rechtsdrehend wird. Die links rotirenden Flüssigkeiten setzen in der Ruhe Traubenzuckerkrystalle ab, während stärker linksdrehender Syrup übrig bleibt. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 1, 1 und 96; 16, 262).

11. Beim Hinstellen oder Erwärmen mit *verdünnten Säuren* verliert Rohrzuckerlösung ihr Rotationsvermögen nach rechts und erlangt ein Rotationsvermögen nach links, welches, wenn die Umwandlung *(Inversion)* vollständig erfolgt ist, für je 100 Grad des ursprünglichen nach rechts 38 Grad nach links bei 14° beträgt. BIOT. Diese Veränderung beruht darauf, dass der Rohrzucker unter Aufnahme von 5 Proc. Wasser in *Invertzucker*, das ist in ein Gemenge von Linksfruchtzucker und Rechtstraubenzucker zerfällt. DUBRUNFAUT. $C^{24}H^{22}H^{22} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. (Rechnung: Wasseraufnahme = 5,26 Proc.)

Bei der Umwandlung des Zuckers durch verdünnte Säuren entsteht Traubenzucker, KIRCHHOFF (*Scher. N. Bl.* 1, 142), Krümelzucker, GUIBOURT (*Ann. Chim. Phys.* 16, 376), BOULLAY (*J. Pharm.* 16, 172), Schleimzucker, BOUILLON-LAGRANGE. Es entsteht ein vom Traubenzucker verschiedener Zucker, der die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links ablenkt, BIOT, und der dann in Folge einer Molecularveränderung Rechtstraubenzucker absetzt. BIOT. SOUBEIRAN. Erhitzen mit Säuren erzeugt aus Rohrzucker zuerst Fruchtzucker, dann wenn es fortgesetzt wird, Traubenzucker, BOUCHARDAT; aber da Kochen mit Säuren die Rotation des Invertzuckers nicht eher ändert, als bis zugleich Färbung eintritt, so kann der nach Monaten krystallisirende Rechts-

traubenzucker nicht durch Einwirkung der Säure, sondern durch mit der Zeit stattfindende Molecularveränderung entstanden sein. SOUBEIRAN. Auch später sieht SOUBEIRAN den Invertzucker als eigenthümlich an, aber selbst wieder in Traubenzucker und Linksfruchtzucker zerlegbar.

Die Umwandlung des Rohrzuckers bewirken alle Säuren vollständig, aber stärkere Säuren bei gleicher Menge rascher als schwache, dieselbe Säure um so schneller, je höher die Temperatur. Bei $^1/_{10}$ bis $^1/_{11}$ Maass Salzsäure ist sie bei Lufttemperatur nach einigen Stunden vollendet, das dann beobachtete Rotationsvermögen bleibt 2 Tage oder bis zur Färbung der Flüssigkeit constant. Mit Schwefelsäure geht die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich, aber sie erfolgt augenblicklich bei 60 bis 70°, ohne dass die Flüssigkeit sich färbt. 66 Proc. Traubensäure haltende Rohrzuckerlösung zeigt sich nach 16 Tagen nur theilweis, nach 1 Jahr vollständig umgewandelt, $^1/_4$ Maass Eisessig bewirkt die Umwandlung nicht innerhalb zweier Monate, aber innerhalb eines Jahres vollständig. BIOT (*Compt. rend.* 15, 528. — *N. J. Pharm.* 4, 351). Kleine Mengen von organischen Säuren vermehren die zersetzende Wirkung des Wassers (VII, 688) bei gewöhnlicher Temperatur nicht wesentlich. In 30procentiger Lösung mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Weinsteinsäure versetzt, war Rohrzucker nach 5 Jahren noch nicht völlig in Invertzucker übergegangen. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 39, 917). Der Rohrzucker des Citronensaftes (mit $6^1/_2$ Proc. Säure) wird bei 12tägigem Stehen nur zum kleinsten Theil umgewandelt und nicht rascher, als auch nach dem Abstumpfen der freien Säure geschieht. Der gleichfalls saure Apricosensaft kann im Wasserbade auf die Hälfte eingeengt werden, ohne dass viel seines Rohrzuckers invertirt wird. BUIGNET. — Erhitzt man Rohrzuckerlösungen mit Lösungen, die aequivalente Mengen Säuren enthalten, so bewirkt Vitriolöl die Inversion rascher und vollständiger als Weinsteinsäure, welche selbst wieder stärker als Citronsäure und noch stärker als Essigsäure wirkt. Von ein und derselben Säure ist bei grösserer Verdünnung mehr zur Umwandlung erforderlich als bei stärkerer Concentration der Zuckerlösung. BUIGNET. Vergl. auch PERSOZ (*Compt. rend.* 17, 1066), BIOT (*N. J. Pharm.* 4, 351), BOUCHARDAT (*J. Pharm.* 21, 627; *J. pr. Chem.* 7, 73; *Ann. Pharm.* 17, 276), DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 2, 338), MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 28), PLUQUET (*Bull. Pharm.* 3, 380).

Ist die Umwandlung des Rohrzuckers durch verdünnte Säuren erfolgt, so bewirkt längeres Kochen Färbung der Flüssigkeit, Bildung von Ulmin und Ulminsäure, bei Luftzutritt auch von Ameisensäure, während der Rest des Zuckers als gährungsfähiger in Lösung bleibt. MALAGUTI. Nach MULDER entsteht zuerst Glucinsäure, aus dieser bei Luftzutritt Apoglucinsäure, es werden Ulmin und Ulminsäure, bei Luftzutritt gemengt mit Humin und Huminsäure erhalten. — Dabei bleibt die zugesetzte Säure unverändert und kann in der angewandten Menge wieder erhalten werden. MALAGUTI.

Die Zersetzung erfolgt durch alle Säuren, aber um sie in gleicher Zeit zu bewirken, sind verschiedene Mengen nöthig. Die Lösung von 100 Th. Zucker in 300 Th. Wasser fängt an einen Niederschlag abzusetzen bei 0,372 Th. wasserfreier Schwefelsäure nach 35, bei 2,4 Th. nach 14, bei 6 Th. nach 9, bei 14,7 Th. nach 2stündigem Kochen. So wirken auch Salpetersäure und Salzsäure, von Kleesäure, Traubensäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und Zuckersäure sind für je 1 Th. der ersteren Säuren 10 Th., von Phosphorsäure, Arsensäure, phosphoriger oder arseniger Säure 16 Th. nöthig. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 59, 407; *J. Pharm.* 21, 443; *Ann. Pharm.* 17, 52; *J. pr. Chem.* 7, 185).

Erhitzt man 50 Th. Wasser, 1 bis 5 Th. Vitriolöl und 10 bis 29 Th. Rohrzucker einige Minuten im Wasserbade, so entsteht Absatz von Ulminsäure. BOUCHARDAT. Mit $^1/_{25}$ Vitriolöl erhitzt liefert umgewandelter Rohr-

zucker nach einigen Minuten Siedens braune Flüssigkeit, die beim Verdunsten bittersüsse Melasse lässt, nicht durch Knochenkohle zu entfärben und nicht mehr krystallisirbar. BOUCHARDAT. Erst nach 15 bis 20stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verliert Rohrzuckerlösung das dem Invertzucker eigenthümliche Polarisationsvermögen und setzt dann in den ersten Tagen viel weniger Ulmin ab als später. Kocht man mit wenig Säuren, bis sich ein Absatz bildet und filtrirt, so setzt sich in der Kälte nach längerer Zeit viel Ulminsäure ab, aber ohne alles Ulmin, welches letztere daher erst beim Kochen aus der Ulminsäure gebildet wird. Durch 84stündiges Kochen können aus 40 Gr. Kandis mit 120 Gr. Wasser und 2 Gr. wasserfreier Schwefelsäure 13 Gr. Ulmin und Ulminsäure, und bei Luftzutritt 4,47 Gr. Ameisensäure erhalten werden, der ganze Rest des Zuckers bleibt als gährungsfähiger in Lösung. MALAGUTI. — Erhitzt man Rohrzuckerlösung mit verdünnter Schwefelsäure nicht bis zum Sieden, so werden Ulmin und Ulminsäure, beim Kochen der Flüssigkeit diese mit Humin und Huminsäure gemengt erhalten. Diese Modersubstanzen entstehen rascher bei reichlichem Luftzutritt, Concentration der Säure befördert ihre Bildung weniger als längeres Sieden, aber im Mittel kann nur $^1/_6$ des Zuckers in dieselben verwandelt werden, während der Rest als Glucinsäure (VI, 594), bei Luftzutritt auch als Apoglucinsäure (VI, 720) in Lösung bleibt. Bei nicht erschöpfender Einwirkung der Säuren bleibt auch unkrystallisirbarer Zucker zurück, der durch verdünnte Säuren nicht, durch concentrirte Säuren in Humin verwandelt wird. Bei der Siedhitze des Vacuums entstehen die Modersubstanzen nicht, bei Anwendung sehr concentrirter Säure wird eine schwarze Substanz von der Zusammensetzung des Humins, aber von diesem verschieden, bei Anwendung verdünnterer Säure wird nur Glucinsäure erhalten. Bei der höheren Temperatur, die das Gemenge beim Kochen in sauerstofffreier Luft annimmt, entstehen Ameisensäure und Ulminsäure, aber weder Humin noch Huminsäure. MULDER (*J. pr. Chem.* 21, 207).

Erhitzt man Rohrzucker mit verdünnter Salzsäure nicht bis zum Kochen, so scheiden sich aus der braunrothen Flüssigkeit wenig braune Flocken. Erhitzt man nach deren Abfiltriren zum Kochen, so wird ein reichlicher schwarzer Absatz erhalten, wenig löslich in kochendem, leichter in salzsäurehaltigem Wasser und theilweis in wässrigem Kali und Ammoniak. Die braunen Flocken halten 62,54 Proc. C und 4,75 H, der schwarze Absatz bei 140° im Mittel 64,12 Proc. C und 4,71 H, der Formel $C^{24}H^9O^9$ (Rechn. 64,0 Proc. C, 4,0 H) entsprechend. Letzterer Körper wird auch durch Kochen von Zucker mit concentr. Salzsäure erhalten. STEIN (*Ann. Pharm.* 30, 84).

12. Mit *Neutralsalzen.* Mit Zinkvitriol, salpetersaurem Blei, einfach-phosphorsaurem oder arsensaurem Kali, oder mit viel Sublimat versetzte wässrige Rohrzuckerlösungen verlieren beim Aufbewahren bei Lufttemperatur ihr Rotationsvermögen nach rechts theilweis oder vollständig und erlangen in einzelnen Fällen geringes Rotationsvermögen nach links, ohne dass Schimmelbildung eintritt. Sublimat bewirkt diese Umwandlung auch nach Zusatz von Kreosot. Dagegen verändert eine Lösung, die $^1/_4$ ihres Gewichts geschmolzenes Chlorzink (oder Chlorcalcium) und Rohrzucker hält, ihr Rotationsvermögen bei 9-monatlichem Stehen, oder bei einstündigem Erhitzen auf 50° kaum. Die Gegenwart von wenig Sublimat, salpetersaurem Zink, einfach- oder zweifach-kohlensaurem Kali verhindert die Schimmelbildung der Rohrzuckerlösung und damit auch die Zersetzung; die meisten anderen Salze, auch salpetersaure und arsensaure, vermögen die Schimmelbildung nicht zu verhindern, in manchen Fällen verläuft die Zersetzung von Rohrzuckerlösung in ihrer Gegenwart rascher als ohne sie. Sind Rohrzuckerlösungen mit einfach- und 2fach-schwe-

felsaurem Natron und mit einem Tropfen Kreosot versetzt, so erfolgt keine Schimmelbildung oder Zersetzung beim Stehen, aber die ein Mal begonnene Schimmelbildung vermag Kreosot nicht ferner zu verhindern. Bei einigen Salzen scheint Sommerwärme zur Zersetzung nöthig, bei der Zersetzung selbst bilden sich stickstoffhaltiger Schimmel und organische Säuren, letztere jedoch nicht in solcher Menge, dass die Verminderung des Rotationsvermögens durch einen verminderten Zuckergehalt der Lösung erklärlich. Béchamp (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 28).

Zuckerlösungen, die kohlensaure, schwefelsaure oder Chloralkalien halten, verhalten sich beim Stehen und Kochen wie reine Zuckerlösungen, aber hindern die Krystallisation des Zuckers. Eine Lösung, die 100 Theile Rohrzucker auf 2 Th. Kochsalz oder Chlorcalcium hält, lässt sich durchaus nicht zum Krystallisiren bringen, ausser wenn die Salze durch Beinkohle entfernt werden. Salpetersaure und schwefelsaure Alkalien krystallisiren theilweis aus der Zuckerlösung, wenn sie reichlich vorhanden, aber ein Theil bildet mit dem Zucker eine schmierige Masse. Hochstetter (*J. pr. Chem.* 29, 26).

Trockener Rohrzucker verändert sich nicht, wenn er im zugeschmolzenen Rohr mit *Chlorcalcium*, *Chlorstrontium* oder *Chlorbarium* mehrere Stunden auf 100° erhitzt wird, aber Zusatz von wenig Wasser bewirkt Bildung von Invertzucker, reichlicher als Wasser allein es thun würde. Dieselbe Umwandlung erfolgt rasch mit Salmiak und wenig Wasser unter Schwärzung des Masse, nicht mit Chlorkalium, Kochsalz oder Flussspath. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 57).

13. Beim Destilliren mit *Phosphorsäure* (auch Schwefelsäure oder Einfach-Chlorzinn) liefert Rohrzucker Ameisensäure und ein flüchtiges Oel (Furfurol?). Emmet (*J. pr. Chem.* 12, 120). — Wasserfreie Phosphorsäure greift Rohrzucker erst beim Erhitzen an, schwärzt ihn unter Entwicklung von Ameisensäure und Bildung von Humussubstanzen. Handtke (*Pharm. Zeitschr.* 1850, 37; *Lieb. Kopp* 1850, 534).

14. Mit kaltem *Vitriolöl* übergossen bräunt sich der Rohrzucker, ohne schweflige Säure zu entwickeln; das Gemisch löst sich völlig in Wasser ohne Abscheidung von Kohle und liefert nach dem Neutralisiren der Schwefelsäure mit Kreide und Filtriren zur Trockne verdunstet einen dunkelbraunen, schwefelhaltigen Rückstand. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 12, 189). Es entsteht mit Vitriolöl aus Rohrzucker dieselbe schwarze Säure, welche durch Alkalien aus Traubenzucker erzeugt wird, ausserdem Zuckerschwefelsäure oder eine ähnliche Verbindung. Peligot. Unterbricht man den Process zur rechten Zeit, so ist auch Moder gebildet. Boullay. Das nach dem Vermischen von Rohrzucker mit Vitriolöl, Verdünnen und Neutralisiren mit Baryt erhaltene Filtrat hält essigsauren und ameisensauren Baryt. Herzog (*N. Br. Arch.* 50, 299). Befeuchtet man Porcellanplatten mit einer Lösung von Zucker in 30 Th. Wasser, erwärmt durch Wasserdampf auf 100° und tropft sehr verdünnte Schwefelsäure darauf, so entsteht ein schwarzer oder bei sehr starker Verdünnung ein grüner Fleck. Runge (*Pogg.* 31, 517). Dieses Verhalten benutzt Runge zur Erkennung von freier Schwefelsäure und von Zucker.

Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht schweflige Säure. Erwärmt man ein Gemenge von 40 Gramm Vitriolöl mit 10 Gr. Rohr-

zucker, so wird unter Aufblähen, Schwärzung und Festwerden des Rückstandes 1 Liter Gas entwickelt, das auf 1 Maass Kohlensäure 4 Maass Kohlenoxydgas hält. FILHOL (*N. J. Pharm.* 8, 100; *J. pr. Chem.* 36, 60).

15. Concentrirte *Salzsäure* wirkt auf Rohrzucker heftig und verkohlt ihn. BOULLAY (*J. Pharm.* 16, 172). Zuckerpulver verschluckt langsam Salzsäuregas und verwandelt sich in eine braune stark riechende Verbindung, aus der Vitriolöl Salzsäuregas entwickelt. BOUILLON-LAGRANGE.

16. Mit *chlorsaurem Kali* gemengter Rohrzucker verpufft beim Schlagen und entzündet sich beim Zutropfen von Vitriolöl. BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. — Ein Gemenge von 1 Th. Rohrzucker, 1 Th. Blutlaugensalz und 2 Th. chlorsaurem Kali, AUGENDRE (*Pharm. Centr.* 1850, 215), oder besser von 23 Rohrzucker, 28 Blutlaugensalz und 49 chlorsauren Kali bildet das weisse Schiesspulver, das beim Anzünden verpufft und statt des gemeinen Schiesspulvers für Feuerwaffen oder zum Sprengen anwendbar ist. POHL (*Wien. Acad. Ber.* 41, 634; *Chem. Centr.* 1861, 289).

17. Durch *rauchende Salpetersäure* wird Rohrzucker in Nitrorohrzucker verwandelt. SOBRERO (*Compt. rend.* 24, 247). Er wird aus der Lösung in rauchender Salpetersäure durch Vitriolöl, nicht durch Wasser als Nitroverbindung gefällt. DOMONTE u. MÉNARD (*Compt. rend.* 24, 390). Daher auch BRACONNOT kein Xyloïdin erhielt. — In *Salpeterschwefelsäure* eingetragen verwandelt er sich in Nitrozucker, der sich bald als zähe Masse absondert, während die saure, durch Wasser nicht fällbare Lösung bitteren Geschmack bewahrt. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 70, 104). Als REINSCH in Salpetersäure (aus 3 Maass Vitriolöl und 2 Maass Salpetersäure von 1,5 spec. Gew.) $^1/_5$ oder mehr vom Gewicht der Salpetersäure an Zuckerpulver eintrug, trat beim Stehen der nicht erkälteten Mischung Entzündung ein. (*Jahrb. pr. Pharm.* 18, 102).

Durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. oder verdünnterer wird Rohrzucker unter Entwicklung von Stickgas, Stickoxydgas, salpetriger Säure, Blausäure, Kohlensäure und Essigsäure und unter Bildung von Zuckersäure und Oxalsäure zerlegt. Dabei entsteht nach ERDMANN's Versuchen auch Weinsteinsäure, nach SIEWERT auch Cassonsäure. — Uebergiesst man 1 Th. Rohrzucker mit 8 Th. Salpetersäure bei $3^3/_4°$, so färbt sich die Flüssigkeit um den Zucker in einigen Minuten röthlich, bei 15° wird sie blassgelb, bei 44° zerfliesst der Zucker zu einer gelben, unter der wasserhellen Säure befindlichen Schicht. Bei 56° wird die Flüssigkeit unter Entwicklung von salpetriger Säure gelb, bei fortgesetztem Erwärmen dunkler, bis sie bei 87°,5 undurchsichtig erscheint, dann sich unter Freiwerden salpetriger Säure wieder entfärbt. Die Temperatur eines auf diesen Grad erhitzten Gemenges steigert sich freiwillig auf 112,5°. SCHLESINGER (*Repert.* 74, 24).

Lässt man 3 Th. Salpetersäure von 1,25 bis 1,3 spec. Gew. nicht über 50° auf Rohrzucker einwirken, so entsteht kaum eine Spur Kleesäure, aber viel Zuckersäure. Mit $3^1/_2$ Th. Salpetersäure bis zu beginnender Gasent-

wicklung erhitzt, dann nach dem Erkälten auf 60° bei dieser Temperatur erhalten, liefert Rohrzucker fast 11 Proc. seines Gewichts einfach-zuckersaures Kali. HEINTZ (*Ann. Pharm.* 51, 185. — *Berl. Acad. Ber.* 1858, 413; *J. pr. Chem.* 74, 474). Früher (*Ann. Pharm.* 21, 1) erhielt ERDMANN auch Weinsteinsäure, welche Angaben er später (*J. pr. Chem.* 15, 480) zurücknahm. Da indess LIEBIG (*Ann. Pharm.* 113, 1) Weinsteinsäure aus Milchzucker, und HEINTZ (*Berl. Acad. Ber.* 1860, 283) aus Zuckersäure erhielt, so erscheint die Angabe nunmehr als begründet. Vergl. auch Milchzucker VII, 662 und Zuckersäure V, 885. — Oxalsäure entsteht namentlich bei längerem Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure. Kocht man Rohrzucker mit steigenden Mengen Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. und verdunstet alle Portionen auf ein gleiches Volum, so wird bei 2 Th. Salpetersäure farbloser, beim Erwärmen sich färbender Syrup, bei 4 Th. Salpetersäure dieser mit Kleesäurekrystallen gemengt erhalten. Bei Anwendung von 10 bis 12 Th. Salpetersäure werden nur Krystalle ohne klebrige Mutterlauge gewonnen, 58 bis 60 Proc. des Zuckers betragend. SCHLESINGER (*Repert.* 74, 27). — In der dunkeln Mutterlauge, die bei Behandlung von Rohrzucker mit käuflicher Salpetersäure nach Abscheidung der Oxalsäure und Zuckersäure bleibt, ist durch Bleizucker fällbare Cassonsäure enthalten. Diese, aus dem Bleisalz abgeschieden, bildet unkrystallisirbaren, röthlichen Syrup, dessen wässrige Lösung aus ammoniakalischer Silberlösung einen Metallspiegel reducirt, durch überschüssiges Barytwasser gefällt wird und mit Ammoniak und salzsaurem Baryt versetzt, weisse Flocken von cassonsaurem Baryt ausscheidet, die $C^{10}H^6Ba^2O^{14}$ sind. SIEWERT (*Zeitschr. für die gesammten Naturw.* 14, 337; Ausz. *Lieb. Kopp* 1859, 548.

18. Mit feuchter oder wässriger *Arsensäure* in Berührung zerfliesst Rohrzucker, auch im Dunkeln und bei abgehaltener Luft, in einigen Stunden zum rothen, nach 14 Tagen rothbraunen, endlich schwarzbraunen Syrup, der Geruch nach Essigsäure verbreitet. Dabei zeigt sich ein Theil der Arsensäure in arsenige Säure und der Zucker in Krümelzucker verwandelt. ELSNER (*Schw.* 50, 348 u. 61, 230). Die Reduction der Arsensäure ist nicht wesentlich; es scheint einerseits durch Wasserentziehung Moder zu entstehen, andererseits durch Wasseraufnahme Krümelzucker. SCHWEIGER-SEIDEL (*Schw.* 61, 356). Die rothe Färbung rührt von gebildeter Humussäure her. MALAGUTI. Ein trocknes Gemenge von Zucker und Arsensäure zerfliesst in trockner Luft über Kalkhydrat zur rothen, nach einigen Tagen schwarzen Masse. ROUCHAS (*J. Pharm.* 17, 116). Die rothe Lösung gibt mit Kalkwasser einen rostbraunen Niederschlag. BAUMANN (*N. Br. Arch.* 37, 47). $^1/_{30}$ Rohrzucker haltende Lösung mit 1procentiger wässriger Arsensäure einige Secunden im Wasserdampfe erhitzt, zeigt einen rothen Rand und lässt beim Verdunsten hochrothen Fleck. ELSNER (*Pogg.* 47, 481). Arsenige Säure zu Rohrzuckerlösung gefügt, hindert die Schimmelbildung nicht und daher nicht die Zersetzung der Lösung beim Aufbewahren, Arsensäure und Kreosot zusammen hindern nur den Beginn der Zersetzung, nicht die Fortsetzung der bereits eingeleiteten. BÉCHAMP. Vergl. auch VII, 691.

19. Mit wässriger *Osmiumsäure* anhaltend erwärmt, entwickelt Rohrzucker Kohlensäure, bildet Kleesäure und eine besondere Säure, deren Ammoniaksalz in Weingeist löslich ist. BUTTLEROW (*J. pr. Chem.* 56, 274). — Aus *Vanadsäure* reducirt Rohrzucker Vanadoxyd. BERZELIUS.

20. Ein mit Wasser befeuchtetes Gemenge von Rohrzucker mit gleichviel *Kleesäure* zerfliesst im Wasserbade zum farblosen Syrup, der dann braun, endlich braunschwarz wird, an Wasser Fruchtzucker und Traubenzucker abtritt, während ein schwarzer Rückstand bleibt, 61,87 Proc. C, 4,48 H und 33,65 O haltend, also $C^{24}H^{10}O^{10}$, wenig veränderlich durch Kalilauge und verdünnte Schwefelsäure und dem Humin MULDER's [mehr dem Caramelin MAUMENÉ's (VII, 698), KNOP (*Chem. Centr.* 1856, 847)] ähnlich. (Rechnung 61,54 C, 4,27 H). Dabei entweicht etwas Kohlensäure und mit dem Wasserdampf geht Ameisensäure (und Oxalsäure) über, durch Zersetzung von Oxalsäure, nicht von Zucker entstanden. VAN KERCKHOFF (*J. pr. Chem.* 69, 48). Vergl. auch DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 2, 338).

21. Erhitzt man Rohrzucker mit *Essigsäure*, *Buttersäure*, *Benzoesäure* oder *Stearinsäure* auf 100 bis 120°, so werden unter Austritt von Wasser Verbindungen erhalten, welche denjenigen gleichen, die Traubenzucker unter denselben Umständen liefert. *Weinsteinsäure* bildet beim Erhitzen mit 1 At. Rohrzucker BERTHELOT's *Acide glucosoditartrique*. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 78; ferner 60, 93; *Chim. organ.* 2, 257, 271 und 295). Ein Gemenge von gleichen Atomen Rohrzucker und *Bernsteinsäure* schmilzt bei 120 bis 130° zum dunkelbraunen Syrup und lässt unter Bildung einer Verbindung von Bernsteinsäure mit Traubenzucker Wasser entweichen. VAN BEMMELEN (*Lieb. Kopp* 1858, 436). Vielleicht sind diese Verbindungen mit BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 295) als Gemenge zu betrachten, welche die Säure theilweis mit Linksfruchtzucker und theilweis mit Rechtstraubenzucker verbunden enthalten. KR.

22. Leitet man *Ammoniakgas* über Rohrzucker, der bis über 150°, aber nicht bis zur Zersetzung erhitzt ist, so entweichen Wasser und kohlensaures Ammoniak, während im Rückstande flüssige und unlösliche Stoffe bleiben, die 10 Proc. durch wässrige Alkalien nicht entfernbaren Stickstoff halten. Bei 130° werden diese Körper nicht gebildet. P. THÉNARD. Rohrzucker verhält sich beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak wie Stärkmehl (VII, 545). SCHÜTZENBERGER (*Krit. Zeitschr.* 4, 65). Vgl. auch SCHOONBRODT (*Compt. rend.* 52, 1071), der aus Zucker durch Ammoniak mit Hülfe von Phosphorsäure ein Product $C^{24}N^{3}H^{18}O^{9}$ erhalten zu haben angibt.

Erhitzt man 36 bis 48 Stunden lang gleiche Theile Rohrzuckersyrup und Ammoniakwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, so werden kohlensaures Ammoniak, eine lösliche und eine unlösliche schwarze Substanz gebildet. Letztere ist weiter zerlegbar, so dass im Ganzen 4 schwarze oder braune Körper erhalten werden. Unter diesen ist ein in Weingeist lösliches, in Wasser unlösliches Product, das 65,66 Proc. C, 6,05 H, 19,36 N und 8,93 O hält, nach THENARD = $C^{48}H^{26}N^{6}O^{5}$; ein anderes nicht in Wasser und Weingeist, aber in Säuren lösliches mit 54,26 Proc. C, 8,34 H, 18,78 N und 21,62 O, dem THENARD die Formel $C^{54}H^{32}N^{8}O^{16}$ ertheilt. P. THENARD (*Par. Soc. Bull.* 1861, 18 und 33; Ausz. *Compt. rend.* 52, 444; *Chim. pure* 3, 207).

23. Mit *Kalium* oder *Natrium* erhitzt zersetzt sich Rohrzucker unter schwacher Lichtentwicklung in Kohle und Alkali. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Erhitzt man ein Gemenge von Rohrzucker mit 4 bis 5 Th. *Kalihydrat* und wenig Wasser, so bräunt es sich anfangs, entfärbt sich

dann, entwickelt Wasserstoffgas und hält viel kleesaures Kali gebildet. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 41, 398; *Pogg.* 17, 171; *Schw.* 58, 87). Aus 100 Th. Rohrzucker werden 32,1 Th. kleesaures Bleioxyd erhalten. BUCHNER u. HERBERGER (*Repert.* 38, 189). — Mischt man Rohrzucker zu heisser conc. Kalilauge, die beim Erkalten erstarren würde, bis zu $^1/_3$ ihres Gehalts an Kalihydrat, so bräunt sich die Masse, entwickelt Wasserstoff, Geruch nach Caramel und Gewürz, wird nach einigen Minuten dickflüssig, schäumt, bis die braune Farbe verschwunden ist, und erstarrt. Mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, lässt die Masse Kohlensäure entweichen, scheidet 2fach-oxalsaures Kali ab und liefert Ameisensäure, Essigsäure und Metacetsäure. Hierbei zerfällt der Zucker in Kohlensäure, Aceton und Metaceton, welches letztere Metacetsäure liefert, während aus ersterem Essigsäure und Ameisensäure entstehen. Beide gehen endlich theilweis in Oxalsäure über. GOTTLIEB (*Ann. Pharm.* 52, 122).

Beim Kochen mit *Kalilauge* bräunt sich Rohrzucker nicht merklich. BOULLAY (*J. Pharm.* 16, 172). CHEVALLIER (*J. Chim. méd.* 18, 471). Die mit Kalilauge auf 88° erhitzte, dann mit Säure neutralisirte Zuckerlösung erlangt nicht ihr ganzes Polarisationsvermögen wieder, von dem beim Aufkochen oder Einkochen noch mehr verloren geht. MICHAELIS (*J. pr. Chem.* 56, 423). — Kocht man Rohrzucker mit wenig Kali bei abgehaltener Luft lange Zeit, so zeigt sich das Kali mit Ulminsäure gesättigt, bei Luftzutritt wird auch Ameisensäure gebildet. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 59, 420). — Kohlensaures Kali vermindert das Polarisationsvermögen des Zuckers nicht nach dem Erhitzen auf 88°, aber nach dem Aufkochen in schwächerem Grade als Aetzkali. MICHAELIS. Kocht man Rohrzuckerlösung mit $^1/_{50}$ kryst. kohlensaurem Natron 72 Stunden, so ist eine saure schwarze Flüssigkeit gebildet, die Linksdrehungsvermögen besitzt. SOUBEIRAN.

Kocht man Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker einige Augenblicke mit Aetzkali, so färbt sich die Masse braun und schwarz. Nach dem Sättigen mit Kohlensäure fällt Bleiessig aus ihr fast allen Farbstoff, aber aus dem wenig gefärbten und allen Rohrzucker haltenden Filtrat werden keine Krystalle erhalten, wohl desshalb, weil die aus dem Invertzucker entstandenen Zersetzungsproducte dieses verhindern. BUIGNET.

24. Mit *Kalkhydrat* versetzte Rohrzuckerlösungen zeigen sich beim Stehen oder Kochen weniger leicht zersetzbar, als wässrige Zuckerlösungen. BOUCHARDAT, SOUBEIRAN u. A. Vergl. VII, 686. Hiernach sind die folgenden Beobachtungen vielleicht durch Unreinheit des angewandten Zuckers zu erklären. Setzt man die Verbindung des Rohrzuckers mit Kalk in wenig Wasser gelöst der Luft aus, so scheidet sich der Kalk als kohlensaurer ab und die Flüssigkeit verwandelt sich in einen weissen geschmacklosen Kleister, der sich in kochendem Wasser löst. Diese Lösung färbt Iod nicht, trübt Kleesäure schwach, ist fällbar durch Bleizucker, salzsaures Zinnoxyd und Weingeist. Sie lässt beim Verdunsten feste braune durchscheinende Masse, die ihre Löslichkeit in Wasser behalten hat. DANIELL (*Ann. Chim. Phys.* 10, 221). BRACONNOT fand im vier Jahre alten wässrigen Zuckerkalk kleesauren und äpfelsauren Kalk ausgeschieden, in Lösung essigsauren Kalk und Rohrzucker, aber kein Gummi (*Ann. Chim. Phys.* 68, 337). — Lässt man Rohrzuckerlösung mit Kalk übersättigt ein Jahr in luftdichter Flasche stehen, so hält der überschüssige Kalk weder Oxalsäure noch Aepfelsäure; nach dem Entfernen des gelösten Kalks, dem

Verdunsten und Wiederaufnehmen in Weingeist krystallisirt Rohrzucker, während in der Mutterlauge Melassinsäure, Zuckersäure und unkrystallisirbarer Zucker bleiben. BRENDECKE (*N. Br. Arch.* 29, 75). Vergl. auch BERTHELOT (VII, 686).

Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Rohrzucker mit 8 Th. *gebranntem Kalk*, so entsteht in dem Maasse als der Zucker Wasser an den Kalk abgibt, heftige, auch nach Entfernung des Feuers fortdauernde Reaction, bei welcher ohne Entweichen von Gasen ein braunes öliges Gemenge von Aceton und Metaceton übergehen. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* 59, 5). Dieselben Producte werden reichlicher bei Anwendung von 3 Th. Kalk auf 1 Th. Zucker erhalten. GOTTLIEB (*Ann. Pharm.* 52, 127). — Beim Destilliren von Rohrzucker mit *Natronkalk* werden kleine Mengen Aethylen, Propylen und Amylen erhalten. BERTHELOT (*Inst.* 1857, 269; *Lieb. Kopp* 1857, 426).

Erhitzt man grössere Mengen Rohrzucker mit 3 bis 8 Th. gebranntem Kalk, so wird unter Entweichen brennbarer Gase flüssiges Destillat erhalten, welches Aceton, Oele von den Formeln $C^{14}H^{11}O^3$, $C^{16}H^{15}O^3$, $C^{20}H^{17}O^3$ und $C^{28}H^{25}O^3$, wenig Harz und in Kalilauge lösliche Stoffe enthält. R. SCHWARZ.

Rectificirt man das flüssige Destillat mit Wasser, so bleibt das Harz zurück, während auf dem übergehenden Wasser blassgelbes Oel schwimmt. Schüttelt man dieses Harz mit Kalkmilch und destillirt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, so gehen Essigsäure und Metacetsäure über.

Das blassgelbe Oel gibt an Wasser Aceton ab, der unlösliche Theil an Kalilauge unter dunkelrothbrauner Färbung einen Theil, wobei das aufschwimmende Oel angenehm riechend wird. Die kalische Lösung mit Schwefelsäure destillirt, scheidet Harz ab und lässt Spuren fetter Säuren neben einem neutralen, pfefferminzartig riechenden Oel übergehen, das 61,07 Proc. C, 12,10 H und 26,83 O hält, nach SCHWARZ der Formel $C^5H^7O^3$ entsprechend.

Der mit Wasser und Kalilauge behandelte Theil des blassgelben Oels der gebrochenen Destillation unterworfen, geht zwischen 70 und 250°, jedoch nicht vollständig über. Der bei 70° abgedunstete Theil hält 70,30 Proc. C, 9,52 H und 20,18 O, nach SCHWARZ = $C^{14}H^{11}O^3$, der bei 95° abgedunstete 73,72 C, 10,25 H und 16,03 O, nach SCHWARZ = $C^{18}H^{15}O^3$ (vielleicht DUMASIN, IV, 796? KR.), der bei 100° abgedunstete 77,61 Proc. C, 11,29 H und 10,10 O, nach SCHWARZ = $C^{28}H^{25}O^3$ (Phoron, VI, 694? KR.) und der bei 150° abgedunstete 74,40 Proc. C, 10,15 H und 15,45 O, nach SCHWARZ = $C^{20}H^{17}O^3$. — Das Gemenge dieser Verbindungen liefert mit oxydirenden Substanzen behandelt fette Säuren und ein neutrales Oel mit 76,60 Proc. C, 10,48 H und 12,92 O. Dasselbe Gemenge mit Kalilauge anhaltend gekocht, färbt diese dunkel, scheidet Harz ab und ein dünnflüssiges Oel, das 72,01 bis 73,46 Proc. C, 10,61 bis 10,08 H hält. Letzteres ist durch erwärmte Salpetersäure weiter zerlegbar, liefert damit Oxalsäure und ein neues flüchtiges Oel (78,68 Proc. C, 10,59 H und 10,63 O haltend = $C^{10}H^8O$, SCHWARZ), es ist ebenfalls zerlegbar durch Vitriolöl oder wasserfreie Phosphorsäure, damit einen Kohlenwasserstoff (89,81 Proc. C, 10,18 H = $C^{12}H^8$, SCHWARZ) erzeugend, dessen Siedpunct bei 180° liegt, also von dem des Cumе und Mesitylens abweicht. R. SCHWARZ (*Wien. Acad. Ber.* 5, 159; *J. pr. Chem.* 51, 374).

25. Rohrzuckerlösung verändert *basisch-salpetersaures Wismuthoxyd* beim Erhitzen nicht, oder färbt es nur schwach gelblich. BÖTTGER (*Jahrb. pr. Pharm.* 22, 23). — 26. Beim Kochen mit *essigsaurem Zinkoxyd* entwickelt sie eine Spur Kohlensäure. PESCHIER (*J. Pharm.* 3, 508). — 27. Das klare Gemisch von Rohrzucker mit wässrigem *salzsauren Zinnoxydul* setzt im zugeschmolzenen Rohre

aufbewahrt einen weissen Niederschlag ab, ohne dass weitere Veränderung erfolgt. Bei Luftzutritt bräunt es sich nach einigen Stunden und verbreitet Caramelgeruch. BÉCHAMP (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 38).

28. Beim Eintrocknen einer wässrigen Lösung von 1 Th. Rohrzucker mit 15 bis 30 Th. 5fach-gewässertem *Zweifach-Chlorzinn* und Erhitzen des Rückstandes auf 120 bis 130° schwärzt sich das Gemenge, indem es in MAUMENÉ's Caramelin, $C^{12}H^4O^4$, übergeht. Dieses in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche schwarzbraune Caramelin ist (verschieden vom Caramelin GÉLIS' und) durch Abgabe von 7 At. Wasser aus Zucker gebildet ($C^{12}H^{11}O^{11}=C^{12}H^4O^4+7HO$). MAUMENÉ (*Compt. rend.* 30, 314 und 447. — 39, 422). Bei Anwendung von weniger Chlorzinn (von Einfach-Chlorquecksilber oder Dreifach-Chlorantimon) wird eine braune, theilweis in Wasser lösliche Substanz, wohl ein Gemenge von verändertem Zucker und Caramelin, gebildet. — Dieses Verhalten benutzt MAUMENÉ zur Erkennung und Bestimmung von Zucker, aber alle Kohlehydrate verhalten sich ähnlich.

29. Erhitzt man *Rohrzucker-Bleioxyd* 3 Stunden auf 168°, so liefert der unter Wasser mit Hydrothion oder Kohlensäure zerlegte Rückstand ungefärbte Lösung, aus der beim Verdunsten durchsichtiger, nicht erstarrender Syrup erhalten wird. BERZELIUS (*Jahresb.* 19, 442). Vergl. unten. Bei langem Kochen mit Bleizucker gibt Rohrzuckerlösung braunen Niederschlag. PESCHIER (*J. Pharm.* 3, 508).

30. *Anderthalb-Chloreisen* wird durch Erwärmen mit Rohrzuckerlösung ohne Entwicklung von Kohlensäure zu Einfach-Chloreisen reducirt. Beim Erhitzen mit Eisenoxyd, Schwefelsäure und Wasser liefert Rohrzucker Ameisensäure und Kohlensäure. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 44). — Mit *essigsaurem Eisenoxyd* entwickelt Rohrzuckerlösung wenig Kohlensäure und setzt Oxydul ab. PESCHIER (*J. Pharm.* 3, 508). — Werden 1 Th. *Iodeisen*, 1 Th. Rohrzucker und 4 Th. Wasser zusammen abgedampft, so gibt der Rückstand nach 8tägigem Hinstellen an Wasser einen Theil ab. Das dunkelbraune Filtrat hält Iodeisen, aber geht mit Hefe nicht mehr in Gährung über. Der Rückstand ist ein schwarzbraunes Pulver, das mit Salzsäure langsam in eine braune Lösung und zimmtbraune Flocken zerfällt, beim Erhitzen Iod entwickelt und Kohle lässt, bei deren Verbrennen Eisenoxyd bleibt. Natronlauge entzieht dem Rückstande Iod und lässt ein Gemenge von Eisenoxyd und Kohle. FRICKHINGER (*Repert.* 85, 210).

31. Erhitzt man conc. Rohrzuckerlösung mit wenig Kalistücken zum Kochen, verdünnt mit Wasser und fügt *salpetersaures Kobaltoxyd* hinzu, so entsteht schön violetter Niederschlag, der beim Stehen grünlich wird. Gegenwart von Traubenzucker verhindert das Entstehen des Niederschlages. REICH (*J. pr. Chem.* 43, 72).

32. Mit *Kupferoxydsalzen*. Rohrzuckerlösung verändert die Farbe des *Kupferoxydhydrats* bei achttägigem Stehen in der Kälte nicht und entwickelt keine Kohlensäure, aber bei 4- bis 6stündigem Kochen unter Ersatz des Verdunsteten tritt Bildung von Kupferoxydul ein. BUSCH (*Ann. Pharm.* 4, 60). Beim Stehen in der Kälte und bei kurzem Kochen mit Rohrzuckersyrup bewahrt Kupferoxydhydrat seine Farbe, wird bei längerem Kochen durch Wasserverlust braun, dann bei 2stündigem Kochen zu gelbem Oxydul reducirt. Hält der

Syrup eine Spur Alkali, so löst sich sogleich Oxydhydrat, das dann durch den Zucker als Oxydul gefällt wird; diese Lösung und Fällung geht fort, bis alles Oxydhydrat reducirt ist. HUNTON (*Lond. Ed. Mag. J.* 11, 154). Kocht man kalt ausgewaschenes Kupferoxydhydrat mit Rohrzuckerlösung und etwas Aetzkali, so hält das nach Abscheidung des Oxydulhydrats farblose Filtrat Oxalsäure, J. J. POHL (*J. pr. Chem.* 63, 359), Kohlensäure und Essigsäure. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 47, 5). Geglühtes Kupferoxyd verändert sich bei mehrstündigem Kochen mit Rohrzuckerlösung nicht, aber löst sich bei Gegenwart von Kalk oder Alkalien und wird als Oxydul gefällt. HUNTON. Durch kurzes Erwärmen von Kupferoxydhydrat mit Rohrzucker und einer zur Lösung ungenügenden Menge Kali wird eine haltbare grüne Farbe erhalten. POHL. — Aus wässrigem *Kupfervitriol* fällt Rohrzucker beim Kochen metallisches Kupfer (das an wässriges Ammoniak einen braunrothen Ueberzug abgibt), während etwas Oxydulsalz gelöst bleibt. VOGEL (*Schw.* 13, 102). Die conc. Lösung von gleichen Theilen Kupfervitriol und Rohrzucker färbt sich beim Kochen blaugrün, dunkelgrün, endlich dunkelbraun, scheidet metallisches Kupfer aus, nach dessen Entfernung die überstehende Flüssigkeit wieder grün erscheint. Kocht man mehrere Stunden unter Ersatz des Verdunsteten, so wird die Flüssigkeit dunkelbraun, dickflüssig und riecht nach Caramel. POHL. Die Lösung von Kupfervitriol und Rohrzucker zu gleichen Theilen scheidet auf Zusatz von Natronlauge Oxydhydrat aus, das durch überschüssige Natronlauge mit tief blauer Farbe gelöst, beim Erhitzen als rothes Kupferxoydul gefällt wird. MITSCHERLICH (*Pogg.* 49, 402). Die blaue Lösung hält sich, wenn hinreichend überschüssiges Kali vorhanden ist, in der Kälte mehrere Tage unverändert und scheidet erst nach Wochen wenig Kupferoxydul aus. Auch beim Kochen erfolgt die Reduction erst nach längerer Zeit. TROMMER (*Ann. Pharm.* 39, 360). Bei 14tägigem Stehen im verschlossenen Gefässe scheidet sich ein grünblauer Niederschlag und Kupferoxydul aus. SCHWERTFEGER (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 292). — Mit *salzsaurem Kupferoxyd* gekocht, bewirkt Rohrzucker nach dem Erkalten Niederfallen von Halb-Chlorkupfer; aus *salpetersaurem Kupferoxyd* wird beim Kochen nichts gefällt, aber die Flüssigkeit gibt nachher mit Kali einen gelben Niederschlag. Aus *essigsaurem Kupferoxyd* fällt Rohrzucker (langsam in der Kälte, rascher bei 36°, POSTEL [*J. Pharm.* 18, 570]), beim Kochen viel Oxydul, welches organische Materie hält, während in der Flüssigkeit ein zerfliesslicher Zucker bleibt. VOGEL. BUCHNER (*Schw.* 14, 224). Zu Anfang des Kochens entwickelt sich etwas Kohlensäure. PESCHIER (*J. Pharm.* 3, 508). Schon nach halbstündigem Kochen von 1 Th. Grünspan, 48 Th. Wasser und 48 Th. Zucker ist alles Kupfer als Oxydul gefällt, zugleich mit einer farblosen, in Wasser löslichen Gallerte. HOLGER (*Zeitschr. Phys. Math.* 3, 401). Nach BAUMANN (*N. Br. Arch.* 37, 47) wird Rohrzuckerlösung durch Aufkochen mit schwefelsaurem, salzsaurem und essigsaurem Kupferoxyd oder Kupferoxydammoniak nicht verändert.

33. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit *Quecksilberoxyd* verwandelt Rohrzucker dasselbe in ein schwarzes, Oxydul haltendes Pulver. VOGEL. Fällt aus *Sublimatlösung* in der Siedhitze

Calomel, VOGEL, einen schmutzig braunen Niederschlag, PESCHIER, reducirt aus *salpetersaurem Quecksilberoxydul* Metall nebst wenig Oxydul und verwandelt *essigsaures Quecksilberoxyd* in essigsaures Quecksilberoxydul. VOGEL (*Schw.* 13, 162). BUCHNER (*Schw.* 14, 224). Nach BAUMANN wird salpetersaures Quecksilberoxydul beim Aufkochen nicht reducirt.

34. Mit *salpetersaurem Silberoxyd* zerrieben wird Rohrzucker bald feucht und röthet sich um so rascher, je lebhafteres Licht darauf einwirkt. Wässriger Rohrzucker lässt mit salpetersaurem Silber versetzt (in der Siedhitze, VOGEL) ein schwarzes Pulver fallen, ROUCHAS (*J. Pharm.* 17, 116; *N. Tr.* 24, 2, 187), das ein Gemenge von Oxyd und Metall zu sein scheint. A. VOGEL. Nach BAUMANN reducirt Aufkochen mit Rohrzuckerlösung wässriges und ammoniakalisches salpetersaures Silber kaum merklich. — Mit conc. Kalilauge übergossenes *Chlorsilber* wird durch Rohrzucker zu Metall reducirt. CASASECA (*Compt. rend.* 32, 686; *J. pr. Chem.* 53, 318).

35. Aus wässrigem *Zweifach-Chlorplatin* fällt Rohrzucker beim Aufkochen nach BAUMANN nichts, nach PESCHIER schwarzbraunen Niederschlag. — 36. Aus *salzsaurem Goldoxyd* wird anfangs hellrothes, dann ein dunkelrothes Pulver niedergeschlagen. VOGEL. BUCHNER.

36. Bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Rohrzucker, *Bromvinafer* und Stücken Kalihydrat auf 100° wird BERTHELOT's *Ethylglucose* (Glucosevinester) erhalten. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 60, 103; *Chim. organ.* 2, 301).

37. Die mit kohlensaurem Natron versetzte *Indiglösung* wird selbst durch längeres Kochen mit Rohrzuckerlösung nicht entfärbt. MULDER (*N. B. Arch.* 105, 268).

38. Rohrzucker wird weder durch *Diastas*, GUERIN-VARRY (*Ann. Chim. Phys.* 60, 32), noch durch *Emulsin*, O. SCHMIDT, verändert.

39. In Berührung mit gewissen stickstoffhaltigen Körpern bei einer zwischen 10 und 30° liegenden Temperatur hingestellt, erleiden mässig concentrirte wässrige Zuckerlösungen Zersetzungen, die als *Weingährung*, *Milchsäuregährung* oder *Schleimgährung* zu unterscheiden sind. Vergl. IV, 88.

A. *Weingährung*. — Der klare Saft von zuckerhaltigen Pflanzentheilen bei Luftzutritt und 20 bis 24° sich selbst überlassen, wird nach einigen Stunden trübe, entwickelt Kohlensäure und Wärme, so dass sich seine Temperatur über die der umgebenden Luft erhöht und bleibt je nach Temperatur, Zuckergehalt und Natur der stickstoffhaltigen Substanzen 48 Stunden bis mehrere Wochen oder so lange in Zersetzung begriffen, bis aller Zucker zerstört ist. Sobald die Kohlensäureentwicklung beendigt ist, trennt sich eine bis dahin suspendirte Substanz, die Hefe, theils durch Vermittlung von anhängenden Gasbläschen nach oben, theils nach unten aus der Flüssigkeit und lässt letztere klar zurück, die nun statt des Zuckers Weingeist, Glycerin und Bernsteinsäure enthält. Die bei diesem Vorgange gebildete Hefe bei ähnlicher Temperatur in mässig verdünnte reine Zuckerlösung eingebracht, bewirkt auch hier das Zerfallen des Zuckers in dieselben Producte.

Enthalten Zuckerlösungen einen durch den Keimungs- oder Maischprozess veränderten Kleber, so tritt beim Stehen eine unregelmässige, aber in dem Falle eine regelmässige Gährung ein, dass man dieselbe durch Zusatz von wenig Hefe einleitet. So bei der Gährung der Bierwürze. — Vergl. auch URE (*J. pr. Chem.* 19, 183). — Bringt man in Zuckerlösungen Eiweissstoffe, Kleber, Kässtoff oder ähnliche Substanzen, so erfolgt bei längerem Luftzutritt bald Weingährung, bald anderweitige Zersetzung. Vergl. das Nähere unten.

Die bereits IV, 98 erwähnten Ansichten SCHWANN's über die Bedingungen der Gährung und die CAGNIARD DE LATOUR's über die Natur der Hefe sind von MITSCHERLICH, BLONDEAU, SCHRÖDER u. DUSCH, VAN DEN BROEK, PASTEUR u. A. weiter ausgebildet und dürfen gegenwärtig als feststehend betrachtet werden. Die entgegenstehenden Ansichten LIEBIG's (*Handwörterb.* 3, 117; *Agriculturchemie* 5. Aufl. 469; dieses *Handbuch* IV, 98), SCHMIDT's (*Ann. Pharm.* 61 168), SCHUBERT's (*Pogg.* 147 und 397, DÖPPING u. STRUVE's (*J. pr. Chem.* 41, 255), TRAUBE's (*Pogg.* 103, 331) und BERTHELOT's (*Compt. rend.* 50, 680) vergl. a. a. Orten.

α. Die Weingährung erfolgt stets unter dem Einflusse der Lebensthätigkeit der Hefezellen (*Bierhefe*, *Ferment alcoolique*, — *Torvula cerevisiae*, BLONDEAU DE CAROLLES), entweder wenn man in zuckerhaltige Flüssigkeiten, in denen sie zu vegetiren vermag, Bierhefe einträgt, oder wenn die Verhältnisse der Flüssigkeit solche sind, dass sich Hefezellen in ihr zu erzeugen vermögen.

Ein besonderer Pilz erzeugt Weingährung, ein anderer Milchsäuregährung. BLONDEAU. PASTEUR. — Die Sporen der Bierhefe finden sich in der Luft allgemein verbreitet und erzeugen überall Hefezellen, wo sie in Zuckerlösungen gerathen, die für ihre Entwickelung geeignet sind; Luft, die dieser Körper beraubt ist, erzeugt durchaus keine Gährung.

Jeder Gährung geht die Entwickelung von Pflanzenkeimen in der gährungsfähigen Flüssigkeit voraus. Diese Pflanzenkeime gehören verschiedenen Arten an, die sich theilweis ausbilden, theilweis wirkungslos bleiben, je nachdem die Flüssigkeit für ihre Entwickelung und Ernährung tauglich ist oder nicht. BLONDEAU.

Die mit Hefe versetzte Zuckerlösung gährt ohne Weiteres, aber der Saft von Trauben und anderen Früchten bedarf des Luftzutritts, um in Gährung überzugehen. Bei Luftabschluss ausgepresster Traubensaft gährt nicht, wohl aber wenn man Sauerstoff zutreten lässt. Traubensaft, der nach APPERTS Methode (IV, 90) ein Jahr lang aufbewahrt wurde, geht einige Tage nach dem Umfüllen in ein anderes Gefäss in Gährung über. Derselbe Traubensaft bei Luftabschluss über Quecksilber gebracht gährt nicht eher, als bis man Sauerstoffgas zutreten lässt. Hiernach hielt GAY-LUSSAC Sauerstoff für nöthig, die Gährung der Fruchtsäfte einzuleiten, nicht aber zu ihrem weiteren Verlauf. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 76, 247).

Luft, welche vorher zum Rothglühen erhitzt war, vermag in einer mit Bierhefe versetzten und aufgekochten Zuckerlösung die Gährung nicht mehr einzuleiten, indem dazu entweder ungekochte organische Substanz oder nicht ausgeglühte Luft nöthig ist. SCHWANN (*Pogg.* 41, 187); URE (*J. pr. Chem.* 19, 187). Ausgekochter und in eine Thierblase eingeschlossener Weinmost geht nicht in Gährung über, selbst wenn er in gährenden Most gehängt wird. Vielmehr ist zur Weingährung desselben der Zutritt eines festen Körpers aus der Luft nöthig, daher auch das durch den electrischen Strom aus Wasser entwickelte Sauerstoffgas die Gährung ausgekochten Traubensaftes nicht einzuleiten vermag. HELMHOLTZ (*J. pr. Chem.* 31, 434). Der gährungserregende Stoff der atmosphärischen Luft kann auch durch Filtration durch Baumwolle zurückgehalten werden, daher süsse Malzwürze mit filtrirter Luft in Berüh-

rung nach Wochen nicht in Gährung übergeht. SCHRÖDER u. DUSCH (*Ann. Pharm.* 89, 332).

Frischer Traubensaft, der nie mit atmosphärischer Luft in Berührung gekommen ist, erleidet bei 26 bis 28° über Quecksilber aufbewahrt selbst nach Jahren keine Veränderung. Bringt man Sauerstoffgas, das vorher zum Glühen erhitzt war, oder durch Baumwolle filtrirte atmosphärische Luft hinzu, so färbt sich der Saft nach einigen Stunden dunkler, verschluckt das Sauerstoffgas und entwickelt Kohlensäure, aber selbst bei längerem Aufbewahren tritt keine Weingährung ein. Gewöhnliche Luft, sofern sie Körper hält, die Hefezellen bilden können, oder Hefezellen selbst (auch solche, die nie mit der Atmosphäre in Berührung kamen) bewirken das Eintreten der Weingährung, deren Verlauf durch die Vegetation der Hefezellen ausschliesslich bedingt ist. VAN DEN BROEK (*Ann. Pharm.* 115, 75).

Die auf der Oberfläche der Früchte, Blätter und Fruchtstiele verbreiteten Schimmel- und Brandpilze bilden in zuckerhaltigen Flüssigkeiten Bierhefe. Versetzt man mit Zucker vermischten gährungsfähigen Fruchtsaft mit 2 Maass Wasser und schüttelt heftig und anhaltend, so treten beim Hinstellen der spec. leichter gewordenen Flüssigkeit die Pilzzellen an die Oberfläche und bewirken dort Schimmelbildung, ohne dass im Innern der Flüssigkeit Gährung eintritt. H. HOFFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 228).

Sammelt man die in der Luft schwebenden Stäubchen in Schiessbaumwolle oder Asbest, den man in eine Röhre einschiebt, durch die Luft gesaugt wird, so bilden sich diese in ausgekochten und wieder erkalteten Zuckerlösungen, die mit Mineral- und Eiweissstoffen der Hefe versetzt sind, zu Infusorien und Mucedineen aus, auch wenn nur geglühte Luft Zutritt hat. Ohne diesen Staub verändern sich Zuckerlösungen, die mit denselben Hefenbestandtheilen versetzt sind, nicht bei 28 bis 30°, auch nicht mit Schiessbaumwolle oder Asbest allein. Dieselbe Flüssigkeit bleibt unverändert, wenn man sie in Glasballons kocht, deren Hals so gebogen ist, dass kein Staub hineinfallen kann, und nun unverschlossen stehen lässt. PASTEUR (*Compt. rend.* 50, 303).

Je geeigneter eine zuckerhaltige Flüssigkeit zur Ernährung der Hefezellen ist, desto leichter erfolgt ihre Bildung (aus den obenerwähnten Körpern der atmosphärischen Luft), wenn die Luft Zutritt hat. So tritt fast immer Weingährung ein, wenn man das klar filtrirte Waschwasser oder den Absud der Bierhefe (in den lösliche Mineral- und Eiweissstoffe übergegangen sind) mit Zuckerlösung sich selbst überlässt (wie bereits COLIN erkannte), häufig neben Milchsäuregährung, aber sehr selten tritt letztere allein ein, falls man nicht etwa das Waschwasser bereits veränderter Bierhefe anwandte. PASTEUR. Alle natürlichen Zuckersäfte liefern bei der freiwillig eintretenden Gährung einen Absatz von Bierhefe. THÉNARD. MITSCHERLICH. Ebenso der diabetische Harn. QUEVENNE (*J. Pharm.* 24, 36). Sie bildet sich in Flüssigkeiten, die faulende thierische Substanzen halten, auf Zusatz von Zucker, wo bei wenig Zucker die Bildung von Vibrionen fortdauert, bei mehr Zucker unterdrückt wird. MITSCHERLICH (*N. J. Pharm.* 4, 218). Aehnliches beobachtete auch CAGNIARD DE LATOUR. Somit beruht ohne Zweifel auch in folgenden Fällen das Eintreten der Weingährung auf vorhergehender Bildung von Hefe. Es bewirken Weingährung in Zuckerlösungen nach Luftzutritt die im Johannisbeersaft suspendirte kleberartige Materie, nicht bloss die gelöste, THÉNARD, Eiweiss, SEGUIN, Gliadin, TADDEI, Legumin, besonders das im Anfang der Fäulniss befindliche, BRACONNOT, Weizenkleber, Wein- und Sauerkleeblätter, zerquetschte Fliederblüthen, FABBRONI, Ochsenblut, Blutfaserstoff und Serum, COLIN, zerriebenes Gehirn, POUCHET (*Compt. rend.* 52, 284) und viele andere Stoffe. Honig in 4 Th. Wasser gelöst, geräth ohne Zusatz von Hefe in Gährung. COLIN. Gährende Flüssigkeiten, nach dem Aufkochen der Luft ausgesetzt gerathen allmählich aufs Neue in Gährung. GAY-LUSSAC. Zuckerlösungen können durch Holzkohle, Blutlaugenkohle oder Platinschwamm nicht in Gährung versetzt werden. BERZELIUS.

Die Weingährung des Zuckers wird auch durch das eigenthümliche Ferment des Krapps (SCHUNCK's *Erythrozym*) bei Luftzutritt veranlasst,

namentlich wenn sich dieses im Zustande der Zersetzung befindet. Dabei entweicht ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff, in der rückständigen sauren Flüssigkeit finden sich nach 14 Tagen Weingeist, Essigsäure (vielleicht neben Ameisensäure), wenig Bernsteinsäure und ein süsser brauner unkrystallisirbarer Körper (Glycerin? Kr.), aber keine Milchsäure. Statt des Erythrozym's dient auch der braune Niederschlag, den wenig Salzsäure in wässrigem Krappaufguss erzeugt, nachdem man ihn mit Kalkwasser alkalisch gemacht hat. Schunck (*J. pr. Chem.* 63, 222).

Das klare Filtrat von mit Wasser zerstossenen Mandeln bringt Traubenzucker bald in volle Gährung, ohne dass Hefenzellen unter dem Microscop wahrnehmbar sind, welche letzteren erst später auftreten. Die zuckerhaltige (?) Flüssigkeit nach vollendeter Gährung sich selbst überlassen, füllt sich mit Zellenaggregaten, ohne dass binnen 8 bis 14 Tagen Fäulniss eintritt. Die so gebildeten Pilze in frische Traubenzuckerlösung gebracht, wuchern in dieser fort, aber erregen keine oder nur schwache, rasch vorübergehende Gährung. Muskeln, Leim oder Hefe, in stinkende Fäulniss übergegangen, verlieren in Zuckerlösungen ihre Fäulnisserscheinungen und bewirken Gährung und Bildung von Hefezellen. C. Schmidt (*Ann. Pharm.* 61, 168; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 468). Hiernach sieht Schmidt (mit Liebig) das Wachsthum der Pilze bei der Gährung nur als secundäre Erscheinung, nicht als Bedingung der Gährung an. Aber R. Wagner (*J. pr. Chem.* 45, 241) sah auch unter den von Schmidt eingehaltenen Bedingungen Gährung und Hefezellen gleichzeitig auftreten.

Die Bierhefe besteht aus sehr kleinen, microscopischen runden oder eirunden Kugeln, Leuwenhoeck. Cagniard de Latour, von $^1/_{100}$ Millim. Durchmesser. Blondeau. Diese Kugeln sind Zellen vegetabilischer Natur, Cagniard de Latour, mit elastischer Wandung, mit einer Flüssigkeit und einer weichen körnigen Masse erfüllt, welche letztere sich anfangs unmittelbar an der Wandung befindet, aber bei grösserem Alter der Zelle bis in die Mitte verbreitet. Junge Zellen sind durchscheinend und fast ohne körnigen Inhalt. Mitscherlich. Pasteur. Diese Zellen vermehren sich durch Knospung, Cagniard de Latour, Mitscherlich, die neu gebildeten Zellen lösen sich erst dann von der Mittelzelle, wenn beide fast gleiche Grösse haben. Pasteur. Sie bleiben stets isolirt und bilden nie, wie die Milchsäurehefezellen, Verästelungen oder lang gestreckte Zellen. Blondeau.

Nach Cagniard de Latour, Turpin und Mitscherlich findet auch dadurch eine Vermehrung der Hefenzellen statt, dass Zellen platzen und ihren körnigen Inhalt in die Flüssigkeit verbreiten, wo dann die Körner sich zu Zellen ausbilden. Schlossberger und Pasteur konnten diese Erscheinung nicht beobachten, auch spricht die gleiche Grösse der freien Hefezellen gegen solche Bildung. — Die Hefe hält Holzfaser, Fett, stickstoffhaltige und Mineral-Substanzen. Vergl. Analyse der Hefe von Payen (*Mém. des Savan's étrangers* 9, 32), Dumas (*Traité de Chimie*), Mitscherlich (*Lehrb.* 4. *Aufl.* 370), Schlossberger (*Ann. Pharm.* 51, 193).

Die bei der Weingährung von Bier, diabetischem Harn, Traubensaft oder andern natürlichen Fruchtsäften sich absetzende Hefe ist stets von ein und derselben Beschaffenheit. Quevenne (*J. Pharm.* 24, 265). — In der käuflichen Bierhefe unterscheidet man mit Hülfe des Microscops Zellen von *Torvula cerevisiae* und von *Penicillium glaucum*. Beide lassen sich durch Waschen und Filtriren der Bierhefe von einander trennen, wobei die grösseren Zellen der *Torvula* auf dem Filter bleiben (und in Zuckerlösungen gebracht Weingährung erzeugen), während die kleineren Zellen des *Penicillium* durch das Filter gehen, daher das Filtrat in Zuckerlösungen Milchsäuregährung hervorruft. Blondeau.

Ueber Unterscheidung von Ober- und Unterhefe vergl. Mitscherlich (*Pogg.* 59, 94), R. Wagner (*J. pr. Chem.* 45, 241); über Bierhefe überhaupt Colin (*Ann. Chim. Phys.* 30, 42).

Die Gährung erfolgt nur bei hinreichender Verdünnung mit Wasser, bei weniger als 4 Th. Wasser auf 1 Th. Zucker entweder gar nicht oder unvollkommen, zum Theil wohl, weil der gebildete Weingeist die gelösten stickstoff-

haltigen Substanzen fällt, die Gährungskraft der Hefe aufhebt oder die Flüssigkeit für ihre fernere Entwicklung ungeeignet macht. Bei zu grosser Verdünnung mit Wasser ist die Gährung langsam, ungleichmässig und geht leicht in Essiggährung über. — Auch ist directe Berührung der Hefe mit der Zuckerlösung nöthig, daher in einer Blase in gährende Flüssigkeit gehängte Zuckerlösung nicht in Gährung geräth, sondern nur etwas Weingeist durch Diffusion aufnimmt. HELMHOLTZ. Vergl. oben.

Bringt man in eine Zuckerlösung ein mit Filtrirpapier verklebtes Röhrchen, in dem sich Hefe befindet, so dringt die Zuckerlösung durch das Papier und geräth im Röhrchen in Gährung, nicht ausserhalb desselben. MITSCHERLICH (*N. Ann. Chim. Phys* 7, 30). Wird Zuckerlösung im Reagensglase durch einen Baumwollenpfropf in zwei Theile getrennt, so bringt Hefe im obern Theil nur diesen, nicht den untern Theil zur Gährung. H. HOFFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 228).

Eine Vermehrung der Hefe bei der Gährung findet statt, wenn ausser dem Zucker noch eine stickstoffhaltige Substanz zugegen ist. Lässt man dagegen Hefe mit reinen Zuckerlösungen in Berührung, so vermindert sich ihr Gewicht und ihre Gährungskraft, so dass sie endlich wirkungslos wird. PAYEN. QUEVENNE.

Bei der Gährung reiner Zuckerlösungen erleidet die Hefe zuerst eine Gewichtsvermehrung, dann eine Gewichtsabnahme. Hierbei assimilirt die Hefe zuerst Bestandtheile des Zuckers, die sie im Verlauf der Gährung wieder verliert. QUEVENNE (*J. Pharm.* 27, 593).

Hefe kann in Zuckerlösungen wachsen und sich vermehren, wenn diese mit Ammoniaksalzen, Hefenasche und einer Spur Hefe versetzt sind, worauf dann die Gährung eintritt. PASTEUR.

Fügt man zu 10 Gr. Kandis 1 Gr. Hefenasche, 0,1 Gr. tartersaures Ammoniak und eine stecknadelknopfgrosse Menge feuchter Hefe, so beginnt nach 24 bis 36 Stunden das Entweichen von Kohlensäure, und in den nächsten Tagen scheidet sich Hefe ab. In letzterer unterscheidet man mittelst des Microscops die eingebrachten alten Hefenzellen von den durchscheinenden jüngeren. Mit der Zeit verschwinden diese Verschiedenheiten und alle Hefe nimmt das körnige Ansehen alter, ausgewachsener Hefe an. Bei Abwesenheit der Aschenbestandtheile oder der Ammoniaksalze tritt keine Gährung ein, bei Abwesenheit von Bierhefezellen bilden sich Infusorien und Milchsäurehefe, aber keine Bierhefezellen, wie es scheint desshalb, weil die Flüssigkeit für ihre Entwicklung (aus den in der Luft befindlichen Sporen) nicht hinreichend geeignet ist. Kocht man das Gemenge und lässt nachher nur erhitzte Luft zutreten, so bleibt jedwede Gährung aus.

Mit Hühnereiweiss versetzte Zuckerlösung geräth nach 3 bis 4 Wochen bei 30 bis 35° in langsame Gährung und scheidet bei dieser Bierhefe aus. COLIN u. THÉNARD. TURPIN. Diese Gährung erfolgt, selbst wenn man noch Hefezellen zusetzt, nicht eher als bis das Eiweiss in Zersetzung übergegangen ist. Aber das Blutserum, die Muskelflüssigkeit und das Waschwasser von Bierhefe können ohne weiteres zur Ernährung der Hefe dienen, daher sich nach Zusatz von Zucker die Hefezellen lebhaft in diesen Flüssigkeiten entwickeln. PASTEUR.

Bierhefe wächst und vermehrt sich in reinen Zuckerlösungen ebensowohl, wie in solchen, denen man Eiweissstoffe zusetzte. Im ersteren Falle findet man nach beendigter Gährung alle Hefezellen ihrer löslichen stickstoffhatigen Materien beraubt, die zur Bildung neuer Hefezellen verbraucht sind, im zweiten Falle finden sich neben erschöpften Zellen viele neugebildete, die mit löslichen Mineral- und Eiweissstoffen erfüllt sind. PASTEUR. — Lässt man Zuckerlösungen mit 15 bis 20 Procent feuchter Hefe gähren, so findet man nach der Gährung weniger Hefe, als man angewandt hatte; betrug das Gewicht der Hefe 10 Proc. oder weniger vom Zucker, so vergrössert es sich bei der Gährung. Aber fügt man zu dem Gewicht der wiedererhaltenen Hefe dasjenige der in Lösung gegangenen stickstoffhaltigen Substanzen, so übersteigt das Gesammtgewicht beider Stoffe das der ange-

wandten Hefe um 1,2 bis 1,5 Th. für 100 Th. Zucker. Hat man noch Eiweissstoffe zugesetzt, so werden diese zur Bildung von Hefe verbraucht, so dass auch hier das Gewicht der nach Ablauf der Gährung ausgeschiedenen Hefe und der in Lösung gegangenen Hefenstoffe etwas grösser als das Gewicht der angewandten Eiweissstoffe ist. PASTEUR.

Setzt man Hefe in flachen Glasgefässen mit Zuckerlösung und Eiweissstoffen der Luft aus, so erfolgt unter Aufnahme von Sauerstoff eine rasche und lebhafte Vermehrung der Hefenzellen, bei welcher für 1 Th. der neugebildeten Hefe nur etwa 6 bis 8 Th. Zucker zerlegt werden. Die so gebildete Hefe bei Luftabschluss in Zuckerwasser gebracht, bewirkt sogleich sehr lebhafte Gährung. PASTEUR (*Compt. rend.* 52, 1260). Hiernach nimmt PASTEUR an, dass die Hefe auf zweierlei Weise leben kann, entweder bei Luftabschluss, wobei sie bis zum 100-fachen ihres Gewichts Zucker zerlegt, aber nur langsam wächst und sich vermehrt, oder bei Luftzutritt, wobei die Vermehrung sehr rasch vor sich geht, aber nur wenig, unter günstigen Umständen vielleicht gar kein Zucker in Weingeist und Kohlensäure verwandelt wird. — Bei reichlichem Luftzutritt kann Hefe in Lösungen wachsen, die Eiweissstoffe, aber durchaus keinen Zucker oder nur Milchzucker halten. PASTEUR (*Par. Soc. Bull.* 1861, 79).

THÉNARD (*Ann. Chim.* 46, 294) liess 100 Th. Zucker mit 20 Th. Bierhefe gähren und erhielt 13,7 Th. unlöslichen Rückstand, der mit mehr Zucker zusammengebracht sich auf 10 Th. verminderte. Letzterer war weiss, der Holzfaser gleich und nicht mehr gährungserregend.

Die Menge der Hefe muss zu der des Zuckers in einem bestimmten Verhältniss stehen, bei überschüssigem Zucker bleibt ein Theil desselben unzersetzt, oder erleidet doch erst sehr langsam eine Nachgährung, die oft erst nach Jahren aufhört. — Bleibt nach Zersetzung alles Zuckers die gegohrene Flüssigkeit mit der Hefe, oder mit stickstoffhaltiger, nicht völlig in Hefe verwandelter Substanz in Berührung, so kann Fäulniss erfolgen.

Zuckerlösungen, die hinreichend Bierhefe halten, vergähren in 2 bis 3 Wochen vollständig, falls nicht Milchsäuregährung eintritt. Aber eine Gährung von ausserordentlich langer Dauer tritt ein, wenn man Hefe mit überschüssigem Zucker zusammenbringt. Hierbei lebt die Hefe zuerst auf Kosten der löslichen stickstoffhaltigen Stoffe, wenn diese verbraucht sind, fahren die jüngeren Hefezellen fort, auf Kosten der älteren zu vegetiren. PASTEUR. Aber indem die gebildeten Producte der Gährung sich in der Flüssigkeit anhäufen, wird sie für die Hefe weniger geeignet. CHEVREUL. PASTEUR.

Während der Gährung zerfällt ein Theil der Hefe in lösliche Producte. THÉNARD. — Die nach der Gährung aus reinen Zuckerlösungen wieder erhaltene Hefe ist stickstoffärmer als die angewandte, einmal weil sie durch Aufnahme stickstofffreier Substanz aus dem Zucker ihr Gewicht vermehrte, sodann weil ein Theil ihrer stickstoffhaltigen Substanz in Lösung ging. Dagegen enthält sie mehr Holzfaser und Fett als vor der Gährung, welche demnach aus dem Zucker gebildet wurden. Auch die Hefe, welche sich in Zuckerlösungen bildet, die mit Ammoniaksalzen, Hefenasche und Spuren von Hefenzellen versetzt waren, enthält Fett. PASTEUR. THÉNARD (*Ann. Chim.* 46, 294) glaubte, die Hefe werde durch Gährung mit überschüssigem Zucker stickstofffrei erhalten.

Der Stickstoff der Hefe verwandelt sich bei der Gährung nicht in Ammoniak, vielmehr verschwindet zugesetztes Ammoniak ganz oder theilweis. PASTEUR. DÖBEREINER glaubte den Stickstoff der Hefe bei der Gährung in Ammoniak übergehen zu sehen.

Bringt man Zucker mit dem durch Auswaschen von Bierhefe erhaltenen Wasser, in welches die löslichen Bestandtheile der Hefe übergegangen sind, und mit einer Spur Hefenkügelchen in Gährung, so findet man nach der Gährung kaum die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Ammoniaks in Lösung. In anderen Fällen wird nach der Gährung kaum noch Ammoniak gefunden. Als der zur Gährung angesetzten Zuckerlösung tartersaures Ammoniak hinzugefügt war, hielt die vergohrene Flüssigkeit freie Tartersäure und nur noch $^4/_5$ des angewandten Ammoniaks. PASTEUR.

Versetzt man Zuckerlösungen mit sehr grossem Ueberschuss von Hefe in Gährung, so dauert die Bildung von Weingeist und Kohlensäure auch nach der Zerstörung alles Zuckers auf Kosten der stickstofffreien Substanzen der Hefe fort, so dass von beiden Producten weit mehr erhalten wird, als dem Gewichte des angewandten Zuckers entspricht. PASTEUR.

Die Mehrentwicklung von Weingeist und Kohlensäure auf Kosten der Hefensubstanz tritt nicht jedesmal ein, wenn man die zur Gährung nöthigen kleinen Hefenmengen überschreitet, und noch nicht, wenn man auf 100 Th. Zucker 40 Th. feuchter Hefe (8 Th. trockner entsprechend) anwendet, sondern nur dann, wenn der Ueberschuss an Hefe ein sehr grosser war. Zucker lieferte mit gleich viel feuchter Hefe kaum mehr Kohlensäure als seinem Gewicht entsprach, mit 5 bis 7 Th. feuchter Hefe $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ mehr, aber mit $23^1/_2$ Th. trockner (= 110 Th. feuchter) Hefe etwa 3 Mal so viel. Auch das Gewicht des mehrerzeugten Weingeists entspricht dem der Kohlensäure. — Eine ähnliche Gährung auf Kosten ihrer eigenen Substanz erleidet sehr kräftige Hefe, die man unter Wasser aufbewahrt, bevor sie bei längerem Aufbewahren in Fäulniss übergeht. PASTEUR.

Schon durch Auspressen verliert Bierhefe viel von ihrer Gährungskraft, mehr noch durch Auswaschen mit Wasser. Vergl. VII, 703. — Nach dem völligen Austrocknen hat sie die Fähigkeit, Gährung zu erregen, grösstentheils verloren. Dem widerspricht CAGNIARD DE LATOUR. — Ebenso wird sie durch Erhitzen für sich oder mit Wasser wirkungslos. Getrocknete Hefe bewirkt auch nach starkem Erkälten in fester Kohlensäure noch die Gährung. CAGNIARD DE LATOUR. — Auf dem Reibstein zermalmte Hefe bewirkt die Gährung nicht mehr, LÜDERSDORFF (*Pogg.* 67, 409), oder erst nach längerer Zeit wieder, WAGNER; sie bewirkt dann Milchsäuregährung. C. SCHMIDT. Durch zu lange Fäulniss veränderte Hefe ist wirkungslos, aber hat die Fäulniss weniger lang gedauert, so lässt sie sich durch Zuckerzusatz hemmen und in Gährung überführen. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 51, 211). — Die gährungserregende Kraft der Hefe wird durch alle Substanzen zerstört, die auf Pilze giftig wirken, nicht durch solche, welche Thiere tödten. SCHWANN. MITSCHERLICH (*N. J. Pharm.* 4, 218). Mit Weingeist bespülte Hefe verliert die Gährungskraft, ohne dass der Weingeist sie erhalten hätte.

Zu grosse Concentration der Lösung hindert die Einwirkung der Hefe auf Zucker, mag sie durch Chloralkalien, Leim, Glycerin oder Zucker selbst hervorgebracht sein. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 352). Starke Mineralsäuren, selbst in geringer Menge zugesetzt, hindern die Gährung, nur Phosphorsäure wirkt günstig. WAGNER (*J. pr. Chem.* 45, 241). Schwefelsäure beschleunigt die Gährung des Rohrzuckers nicht, ROSE, schweflige Säure verhindert sie. HENRY (*Ann. Chim.* 76, 290). GAY-LUSSAC. Mit Schwefelkohlenstoff gesättigtes Wasser verhindert die Gährung nicht, oder doch nicht vollständig. BERTHELOT. Arsenige Säure hebt die Gährung nicht auf. QUEVENNE. SCHLOSSBERGER. Pflanzensäuren sind nach ROUSSEAU für die Gährung nothwendig, nach ANTHON schädlich. Wenig Ameisensäure, Oxalsäure oder Essigsäure benehmen dem Ferment die Gährungskraft, DÖBEREINER, Essigsäure und vorzugsweise Milchsäure wirken günstig. WAGNER. — Weinsteinsäure wirkt günstig nach MULDER und WAGNER, nachtheilig nach DUMAS und ANTHON (*Dingl.* 153, 303; 154, 223); Weinstein günstig bei Rohrzucker nach ROSE, nachtheilig bei Fruchtsäften oder Traubenzucker nach ANTHON. Saft von unreifen Stachelbeeren oder Johannisbeeren mit Traubenzucker versetzt, vergährt vollständiger, wenn man ihn mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, als im sauren Zustande. ANTHON (*Dingl.* 153, 385). — Die Gährung von mit Hefe versetzten Zuckerlösungen verläuft am schnellsten, wenn die Flüssigkeit durch Zusatz von kohlensaurem Kalk neutral erhalten wird und ohne dass dabei nothwendig Bildung von Milchsäure statt hat. Aber eine solche Flüssigkeit begünstigt auch die Entwicklung von Milchsäurehefe, daher leicht ein Theil des Zuckers in Milchsäure übergeht. PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 415). — Die Oxyde von Zink, Blei und Kupfer, die kohlensauren Salze von Baryt, Magnesia, Mangan und Nickel

hindern die Gährung nicht, auch nicht metallisches Eisen und kohlensaures Eisenoxydul. Aber lösliche Eisensalze verhindern die Gährung theilweis, schwefelsaures Eisenoxyd zu 30 Proc. vom Zucker beigemengt unterdrückt sie ganz. Ebenso wirken nachtheilig Braunstein, kohlensaures Kupferoxyd, kohlensaures Bleioxyd und lösliche Bleisalze. Berthelot. Quecksilberoxyd serstört die Gährungskraft der Hefe. Colin. Kali und Kalk verhindern nach Cruikshank, Seifen nach Wagner die Gährung, wenig Kochsalz unterbricht sie nach Döbereiner. Nicht oder wenigstens nicht vollständig wird die Gährung gehindert durch 2fach-kohlensaures Kali, kohlensaures Natron zu 10 Proc. vom Zucker (50 Proc. hindern die Gährung vollständig), schwefelsaures Natron und schwefligsauren Kalk; sie wird nicht durch unterschwefligsaures, borsaures oder phosphorsaures Natron gehindert, Berthelot, nicht durch Brechweinstein, Mitscherlich, Krähenaugenextract, Schwann, Ure, Chinin oder Strychnin. Wagner. Weinmost, dem Senfpulver oder Senföl zugesetzt war, geht in 8 Monaten nicht in Gährung über. Fontenelle (*J. Pharm.* 9, 437). Terpenthinöl hindert die Wirkung der Hefe auf Zucker nicht. Berthelot. Im ausgepressten und mit Zucker versetzten Zwiebelsaft entwickeln sich eingesäete Bierhefezellen niemals, es sei denn, dass man das flüchtige Oel durch Kochen ausgetrieben. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 416). Ueber den Einfluss verschiedener Körper auf die Gährung des Rohrzuckers vergl. auch Leuchs (*Chem. Centr.* 1861, 385).

β. Der Rohrzucker erleidet erst dann Weingährung, nachdem er zuvor unter dem Einflusse eines besondern, in der Bierhefe sich findenden Stoffes oder unter dem Einflusse einer vorzugsweise im Kern der Früchte vorkommenden Substanz unter Wasseraufnahme in Linksfruchtzucker und Rechtstraubenzucker zerfallen ist. Dubrunfaut. Berthelot. Buignet. Dabei erhöht sich das spec. Gewicht der Rohrzuckerlösung. Graham, Hofmann u. Redwood (*Lieb. Kopp* 1852, 801).

Rohrzucker zerfällt erst dann, wenn er 1 At. Wasser aufgenommen hat, in Weingeist und Kohlensäure, Dumas u. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 37, 46). Er verwandelt sich vor der Gährung in unkrystallisirbaren, Dubrunfaut (1830), in linksdrehenden Zucker, Persoz (*Compt. rend.* 17, 755; *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 102), in Traubenzucker. Rose (*Pogg.* 52, 293). Die freiwillige Gährung, welche die zuckerhaltigen Pflanzensäfte beim Stehen erleiden, bewirkt Inversion des in ihnen enthaltenen Rohrzuckers. Biot (*Compt. rend.* 15, 528). Hochstetter (*J. pr. Chem.* 29, 29). Auch durch Kochen mit stickstoffhaltigen Substanzen wird die Veränderung des Rohrzuckers in unkrystallisirbaren Zucker bewirkt. Hochstetter.

Rohrzuckerlösung mit gewaschener Bierhefe in Berührung geht bei 20° und selbst bei 38° in einem Monat nicht in Gährung über, während Traubenzucker unter gleichen Umständen vollständig vergohren ist. Erst wenn die 6 bis 8fache Menge Hefe zugesetzt ist, erfolgt langsame Gährung, indem die grössere Menge Hefe den Rohrzucker zuerst in Traubenzucker verwandelt. Versetzt man die gährende Rohrzuckerlösung mit hinreichend Weingeist, um die Gährung zu unterdrücken und verdunstet das Filtrat zum Syrup, so wird nicht krystallisirbare Masse erhalten, dem Honig ähnlich, die sich gegen Kali wie Traubenzucker verhält. Rose. Allerdings gährt Traubenzucker etwas besser und rascher als Rohrzucker, aber ohne dass so grosse Unterschiede stattfinden, wie Rose angibt. Für beide Zuckerarten genügt dieselbe Menge von Hefe. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 58, 357). Der durch Ferment aus Rohrzucker erzeugte Zucker lässt sich nicht krystallisirt erhalten und ist vom Traubenzucker verschieden, er polarisirt schwächer als Krümelzucker. Diese Umwandlung des Rohrzuckers wird durch eine in den Hefekügelchen anwesende Substanz hervorgebracht, die sich durch Wasser ausziehen lässt. Daher gährt Rohrzucker mit gewaschener Hefe langsamer als mit frischer, indem sich in der gewaschenen Hefe diese Substanz erst wieder erzeugen muss. Gewöhnliche, nicht gewaschene Hefe bringt Rohrzucker ebenso schnell

wie Traubenzucker zum Gähren. MITSCHERLICH (*Berl. Acad. Ber.* 1841, 390; *Pogg.* 55, 222; *Berz. Jahresb.* 22, 482). Nach der früheren Ansicht, die PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 58, 357; *Compt. rend.* 50, 1083) aufrecht zu erhalten sucht, bewirkt die freie Säure der gährenden Flüssigkeit die Inversion des Rohrzuckers. Hiergegen sprechen ausser den Versuchen MITSCHERLICH's noch die VII, 680 angeführten Versuche über das Verhalten des Rohrzuckers zu verdünnten Säuren bei Mittelwärme und die folgenden. Bernsteinsäure zu 0,38 Proc. einer Rohrzuckerlösung beigemengt bewirkt keine Inversion. Aber vertheilt man ausgedrückte Bierhefe in 2 Theilen Wasser, so bewirkt die nach einigen Stunden abfiltrirte Flüssigkeit die Umwandlung des Rohrzuckers selbst in alkal. Lösung, dagegen keine Gährung oder Säuerung. Fällt man dieselbe Flüssigkeit mit ihrem Maass Weingeist, so fallen stickstoffhaltige weisse Flocken nieder, nach dem Waschen mit Weingeist und Trocknen gelb und hornartig, die 50 bis 100 Th. Rohrzucker umzuwandeln vermögen. Auch aus gewaschener Hefe lässt sich durch Hinstellen mit Wasser stets auf's Neue dieser Stoff erhalten. BERTHELOT (*Compt. rend.* 50, 980; *Chim. pure* 2, 272). Auch zu Fruchtsäften gefügt, bewirkt er die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker. BUIGNET (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 301). Auch bei 100° verwandelt die stickstoffhaltige Substanz des Rübensaftes den Rohrzucker in unkrystallisirbaren Zucker, daher Rohzuckerlösungen beim Kochen leichter als Raffinadelösungen zersetzt werden. Dabei wird ein Theil der stickstoffhaltigen Substanz löslich und verliert seine Fällbarkeit durch Hitze, Kalk und Gerbsäure. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 29, 29).

Der Rohrzucker im ausgepresstem Saft der Pfirsich erleidet beim Stehen (selbst wenn die freie Säure abgestumpft wurde) sehr bald die Umwandlung, aber wenn man den Saft mit gleichviel Weingeist vermischt und vom Niederschlage abfiltrirt 2 Monate aufbewahrt, erfolgt dieselbe kaum. Der saure Aprikosensaft kann ohne viel Veränderung einige Zeit aufbewahrt werden, aber vermischt man ihn mit wenig einer Lösung, die man durch Zerstossen von Stachelbeerkernen, Ausziehen mit Wasser und Filtriren erhält, so ist nach 12stündigem Stehen bei Mittelwärme ein beträchtlicher Antheil seines Rohrzuckers umgewandelt. BUIGNET.

Rohrzuckerlösung zeigt bei Beginn der Gährung und selbst eine Stunde nachher noch Rotationsvermögen nach rechts, das aber nach dem Kochen mit Säuren links wird. Es erfolgt also die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker erst während der Gährung und ist selbst gegen Ende derselben noch nicht ganz vollendet. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 4, 347).

γ. Versetzt man die durch Säuren umgewandelte Rohrzuckerlösung in Gährung, so nimmt das Rotationsvermögen der gährenden Flüssigkeit nicht eher ab, als bis die Hälfte oder $^3/_5$ des Zuckers in Weingeist verwandelt sind, aber von diesem Puncte an findet eine regelmässige, der Menge des zerstörten Zuckers entsprechende Abnahme des Rotationsvermögens nach links statt. Dieses rührt daher, dass während der ersten Hälfte der Gährung 2 At. Rechtstraubenzucker auf 1 At. Linksfruchtzucker verschwinden, während der 2. Hälfte der Gährung dagegen auf je 1 At. Rechtstraubenzucker 2 At. Linksfruchtzucker zerstört werden. DUBRUNFAUT (*N. Ann. Chim. Phys.* 21, 169. — *Compt. rend.* 42, 904). Dieses Verhalten des Invertzuckers bezeichnet DUBRUNFAUT als *Fermention alcoolique élective*.

So nach DUBRUNFAUT. Nach SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 4, 347) bewahrt Invertzuckerlösung während der ganzen Dauer der Gährung ihr Rotationsvermögen nach links und dieses wird stetig in dem Maasse schwächer, als der Zucker zerstört wird. Später (*N. J. Pharm.* 16, 259) beschreibt derselbe folgenden Versuch. Mit Oxalsäure vollständig invertirter Rohrzucker, von der Oxalsäure durch Marmor befreit, zeigte in Wasser gelöst 18° links Ablenkung bei 35,1 Procentgehalt der Lösung an Invertzucker. Im Verlauf der Gährung stieg die Ablenkung nach links bis auf — 25°, zu diesem Zeit-

punkte hielt die Flüssigkeit 21,3 Proc. Invertzucker, dann sank die Ablenkung auf — 10°, dabei der Zuckergehalt auf 11,5 Proc. Sowohl diese wie die folgenden Angaben bleiben bei Annahme von DUBRUNFAUT's Erklärung unverständlich. KR. Der durch Erhitzen von Rohrzucker mit etwas Wasser auf 160° erhaltene ungefärbte und inactive Zucker lenkt zu keinem Zeitpuncte während seiner Gährung die Polarisationsebene ab, aber bei der Gährung des Fruchtzuckers (hier scheint Invertzucker verstanden zu sein, da MITSCHERLICH reinen Linksfruchtzucker nicht kannte) nimmt das Rotationsvermögen der Flüssigkeit in dem Maasse ab, als ihr Zuckergehalt zerstört wird, ohne dass Drehungsvermögen nach rechts hervortritt. MITSCHERLICH (*Berl. Acad. Ber.* 1843; *Pogg.* 59, 94; *N. J. Pharm.* 4, 216). Mischt man Rechtstraubenzucker mit Invertzucker, so verschwinden beide Zuckerarten gleichzeitig in gleichem Verhältniss bei der Gährung, so dass der Verlauf der Gährung nicht mit dem des Invertzuckers übereinstimmt. DUBRUNFAUT. Im gährenden Honig steigert sich zu Anfang das Rotationsvermögen nach links dadurch, dass der vorhandene Rohrzucker invertirt wird, dann verläuft die Gährung wie die des Invertzuckers. Aber gegen Ende zeigt sich wieder Rechtsrotation, so dass der zuletzt verschwindende Zucker ein besonderer rechtsdrehender zu sein scheint. DUBRUNFAUT.

δ. Bei der Weingährung zerfällt die Hauptmenge des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure ($C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2$), ein kleiner 4 bis 5 Proc. betragender Theil in Glycerin, Bernsteinsäure und Kohlensäure. Die Hefe selbst nimmt einen je nach ihrer Menge wechselnden, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. betragenden Theil der Elemente des Zuckers, hauptsächlich als Holzfaser und Fett in sich auf. PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 58, 330; Vorl. Anz. *Compt. rend.* 46, 179 und 857). PASTEUR gibt für die Bildung von Bernsteinsäure und Glycerin die Gleichung: $49C^{12}H^{12}O^{12} + 60HO = 12C^8H^6O^8 + 72C^6H^8O^6 + 60CO^2$.

LAVOISIER fand das Gesammtgewicht von Kohlensäure und Weingeist fast gleich dem Gewicht des angewandten Zuckers. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 95, 318) berechnete hieraus, dass 100 Th. Rohrzucker 51,34 Th. Weingeist und 48,66 Th. Kohlensäure liefern müssten, DUMAS u. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 37, 45) zeigten, dass erst nach Aufnahme von 1 At. Wasser ein Zerfallen von Rohrzucker in Weingeist und Kohlensäure denkbar sei. Die bei der Weingährung auftretende Säure hielten LAVOISIER und THÉNARD für Essigsäure, Andere für Milchsäure. Aber Milchsäure bildet sich nur dann, wenn die besondere Milchsäurehefe vorhanden ist, nicht bei der durch Bierhefe bedingten Gährung. PASTEUR. Das Auftreten der Bernsteinsäure wurde bereits beobachtet bei der Gährung von Honig, Brod und *Siliqua dulcis* von BEISSENHIRTZ (*Berl. Jahrb.* 1818, 158), von Erbsenmehl mit Kässtoff von DESSAIGNES, in gährenden Zuckerlösungen von SCHMIDT (*Lieb. Kopp* 1847—1848, 466), bei der Gährung von Zucker mit Krappferment von SCHUNCK (*J. pr. Chem.* 63, 222). Aber PASTEUR zeigte zuerst, dass Bernsteinsäure ein wesentliches und stetes Product der Weingährung ist, nachdem GUERIN-VARRY (*Ann. Chim. Phys.* 60, 58) bereits nachgewiesen, dass bei der Gährung von Traubenzucker 3,6 Proc. des Zuckers für die Bildung von Weingeist und Kohlensäure verloren gehen, weil ausser ihnen noch andere Producte gebildet werden.

Mit Bierhefe zusammengebracht, die trocken 1,2 Th. gewogen haben würde, lieferten 100 Th. Rohrzucker 0,673 Th. Bernsteinsäure und 3,64 Th. Glycerin. Ein Theil der Bierhefe hatte sich in lösliche (saure) Materien verwandelt, aber das Gewicht der aus der gegohrenen Flüssigkeit wieder erhaltenen Hefe war grösser als das der angewandten, weil sie von den Elementen des Zuckers assimilirt hatte. Die lösliche Materie ist ein Zersetzungsproduct der Hefe, das um so reichlicher entsteht, je mehr Hefe man anwandte. Die von der Hefe aufgenommene Substanz beträgt 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. vom Zucker, wenn man die Gährung dadurch bewirkt, dass man der Zuckerlösung Eiweisskörper und nur soviel Hefe zusetzt, als zur regelmässigen

Gährung nöthig ist, sie ist in der Hefe hauptsächlich als Fett und Holzfaser enthalten und entsteht reichlicher bei überschüssigem Zucker. PASTEUR.

Glycerin und Bernsteinsäure werden durch die Bierhefe selbst, nicht durch eine besondere (etwa der Milchsäurehefe entsprechende) Hefe erzeugt. Beide Stoffe, sowie die Kohlensäure, sind Zersetzungsproducte des Zuckers, nicht der Hefe (soll wohl heissen: ihre Bildung erfolgt durch die Lebensthätigkeit, nicht durch Zerfallen absterbender Hefe. KR.). Sie entstehen stets, welches auch die Temperatur der gährenden Flüssigkeit, der Luftdruck, das Gewicht oder die Art des Zuckers sein mag, sowohl durch alte wie durch neugebildete Hefe, in sauren wie in neutralen Flüssigkeiten, aber in letzteren reichlicher, und reichlicher wenn die Gährung langsamer, als wenn sie rasch verläuft. Ihre Menge ist wechselnd, doch stehen beide in der Regel in einem bestimmten Gewichtsverhältniss zu einander. PASTEUR.

Erhitzt man Hefe mit Zuckerlösung nach dem ersten Eintreten der Gährung auf 100°, so erfolgt nach QUEVENNE (*J. Pharm.*. 27, 603) reichliche und anhaltende Kohlensäureentwicklung, wobei kein Weingeist, aber eine eigenthümliche, unkrystallisirbare und nicht gährungsfähige Substanz aus dem Zucker gebildet wird. Nach BERTHELOT entweicht beim Erhitzen nur die bis dahin durch Weingährung gebildete Kohlensäure, ohne dass mehr Zucker zerstört wird, als dieser entspricht. (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 362).

Neben gemeinem Weingeist werden bei der Gährung geringe Mengen anderer Alkohole, namentlich Butylalkohol ($C^8H^{10}O^2$), Mylalkohol und andere, aber kein Holzgeist erhalten. Vergl. Ansichten über die Bildung dieser Körper von MAUMENÉ (*Compt. rend.* 45, 1021); WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 42, 129).

Die bei der Gährung entweichende Kohlensäure hält kein anderes Gas beigemengt. THÉNARD. — PASTEUR fand $^1/_{10000}$ Stickgas, nicht aus der Hefe stammend. Aehnlich BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 362). Sie enthält kein Hydrothion. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 51, 203). Die Bläschen der Kohlensäure entweichen niemals von den Hefezellen, sondern stets von Theilchen fremder Körper, die sich in der Flüssigkeit finden. PASTEUR.

Das in gährenden Flüssigkeiten befindliche Gummi, der Extractivstoff und die Aepfelsäure, PROUST, das Dextrin, VENTZKE (*J. pr. Chem.* 25, 81), bleiben bei der Gährung unverändert.

B. *Milchsäuregährung.* Vergl. V, 235 und 853. Bei Darstellung von Milchsäure nach V, 854 findet sich nach beendigter Gährung am Boden und an den Wänden des Gefässes auf dem durch Kreide und die Zersetzungsproducte des Käs gebildeten Niederschlage wenig einer grauen Substanz, der *Milchsäurehefe,* abgelagert. Wird diese in den erkalteten und klar filtrirten Absud von Bierhefe mit 15 bis 20 Theilen Wasser, zugleich mit Kreide und $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ der Flüssigkeit an Zucker eingebracht, so beginnt in der auf 30 bis 35° erhaltenen Flüssigkeit nach einigen Tagen lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff, dann tritt Trübung und Bildung eines Niederschlages ein, wobei sich die Kreide zu milchsaurem Kalk auflöst. Die bei diesem Vorgange wiederum abgeschiedene (nunmehr schon reinere) Milchsäurehefe in Zuckerwasser zugleich mit Kreide eingebracht, bewirkt innerhalb einer Stunde beginnende Gasentwicklung und Umwandlung des Zuckers in milchsauren Kalk. PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 404).

Wie zur Weingährung die Bierhefe, so ist zur Milchsäuregährung die von jener verschiedene Milchsäurehefe *(Penicillium glau-*

cum, BLONDEAU) nothwendig. BLONDEAU. PASTEUR. Tritt in geeigneten Zuckerlösungen beim Hinstellen Milchsäuregährung ein, so beruht dieses darauf, dass in der Luft vorhandene Körper sich in der Flüssigkeit zu Milchsäurehefezellen ausbilden und letztere dann die Gährung bewirken, daher bei Abschluss von Luft oder alleinigem Zutritt von erhitzter Luft keine Milchsäuregährung eintritt, es sei denn, dass man Milchsäurehefe zusetzt. PASTEUR.

Die Milchsäurehefe gleicht in Masse gesehen der Bierhefe, ist grau, wenig klebrig und erscheint unter dem Microscop aus sehr kleinen Kugeln von $^1/_{600}$ Millim. Durchmesser bestehend, die sich bald einzeln, bald zu Klumpen vereinigt finden und Molecularbewegung besitzen. PASTEUR. Die Zellen des *Penicillium glaucum* besitzen höchstens $^1/_{400}$ Millim. Durchmesser, sie vermehren sich Anfangs wie die Zellen der Bierhefe durch Bildung von neuen runden Zellen, dann aber durch Bildung verlängerter und vielfach verästelter Zellen, die endlich als weisser Schimmel die Oberfläche bedecken. BLONDEAU.

Eine kleine Menge von Milchsäurehefe vermag eine grosse Menge von Zucker zu zersetzen, falls man die Flüssigkeit durch Zusatz von Kreide neutral erhält, im entgegengesetzten Falle verlangsamt die freie Säure ihre Wirkung auf den Zucker. Sie vermehrt sich, wenn zugleich stickstoffhaltige Substanz vorhanden ist, die zu ihrer Ernährung dienen kann. Ihre Wirkung wird durch Austrocknen oder Kochen mit Wasser nur schwächer, nicht aber völlig aufgehoben. Sie wirkt am besten bei Luftabschluss auf Zucker, indem dann weder Schimmelbildung noch Infusorien ihre Wirkung beeinträchtigen. Ist nur Milchsäurehefe vorhanden, so verläuft die Milchsäuregährung regelmässig und häufig rascher als die Weingährung. PASTEUR.

In Rohrzuckerlösungen, die phosphorsaure und Ammoniak-Salze halten, vermag sich das *Penicillium glaucum* auszubilden und allen Zucker in Milchsäure zu verwandeln. PASTEUR (*Compt. rend.* 51, 298).

Der Milchsäuregährung geht stets ein Schleimigwerden der Flüssigkeit voraus, durch die Entwicklung des *Penicillium glaucum* hervorgerufen, deren Verästelungen die Flüssigkeit so erfüllen, dass sie beim Umkehren des Gefässes nicht ausfliesst. Kann diese Pflanze sich in Zuckerlösungen ausbilden, so erfolgt Milchsäuregährung, mag die Flüssigkeit sauer oder alkalisch sein. Hält die Flüssigkeit gleichzeitig Eiweissstoffe, so liefern diese Ammoniak und Kohlensäure zur Entwicklung des *Penicillium* und werden theilweis in Buttersäure verwandelt, während ein Theil des Zuckers in Mannit übergeht. BLONDEAU (*N. J. Pharm.* 12, 257).

Die freiwillig eintretende Gährung von stickstoffhaltigen Zuckersäften ist bald Milchsäuregährung, bald Weingährung, am häufigsten beides zugleich. — Hält Bierhefe (wie gewöhnlich) ausser den Zellen von *Torvula cerevisiae* auch die von *Penicillium glaucum*, so erfolgt zuerst Weingährung, dann auf Kosten des dabei unverändert gebliebenen Zuckers Milchsäuregährung. BLONDEAU. Hat man Zuckerlösungen mit Käs (oder anderen stickstoffhaltigen Stoffen) in Milchsäuregährung versetzt, so verhindert die nach einiger Zeit gebildete Milchsäure die weitere Wirkung des Ferments, aber nach wiederholtem Zusatz von 2fach- kohlensaurem Natron, BOUTRON u. FREMY, von Kreide, PELOUZE u. GÉLIS, wird aller Zucker in Milchsäure verwandelt. — Schwach alkalische Flüssigkeiten eignen sich am besten zur Entwicklung der Milchsäurehefe, neutrale zur Entwicklung der

Bierhefe. PASTEUR. Es hängt vom Zersetzungsgrade der stickstoffhaltigen Substanz ab, ob sie Weingährung oder Milchsäuregährung in Zuckerlösungen erzeugt. BOUTRON u. FREMY.

Zuckerlösungen erleiden Milchsäuregährung in Berührung mit verschiedenen Membranen, besonders Kalbsmagen, FREMY (*Compt. rend.* 8, 960 und 9, 165, vergl auch GAY-LUSSAC, *Compt, rend.* 9, 46), mit Diastase, die durch einiges Liegen an der Luft verändert ist, mit der bereits veränderten stickstoffhaltigen Substanz des Rübensaftes, in Zersetzung übergegangener Thierblase, mit Molken. BOUTRON u. FREMY (*N. Ann. Chim. Phys.* 2, 256). BLONDEAU. — Versetzt man Harn mit Zucker, so erfolgt beim Hinstellen Entwicklung von *Penicillium glaucum* und Bildung von Milchsäure. BLONDEAU.

Die löslichen Theile des Klebers oder des Caseïns, sowie die stickstoffhaltige Flüssigkeit, welche nach der Weingährung erübrigt, sind zur Entwicklung der Milchsäurehefe besonders geeignet, daher sich in diesen mit Zucker versetzten Flüssigkeiten selbst dann Milchsäurehefe bei Luftzutritt bildet, wenn man Bierhefe hinzufügte, und beide Hefenarten dann nebeneinander ihre Wirkung äussern. PASTEUR. Vergl. auch bei Schleimgährung.

Die Auflösung von Zucker in Molken wird nach einigen Tagen so zähe, dass sie beim Umkehren des Gefässes nicht mehr ausfliesst. Jeder Tropfen der Flüssigkeit zeigt dann unter dem Microscope reichliche Mengen von vereinzelten Zellen und von langen, durch einander gewachsenen Ranken, die nach ihrer Entwicklung an die Oberfläche steigen und dort fructificiren, wobei sich die Flüssigkeit mit einer Schimmelhaut bedeckt. In der darauf wieder flüssig gewordenen Masse findet sich Essigsäure, Milchsäure oder Buttersäure, je nach der Art der Pflanze, die sich in derselben ausbildete. — Hat man der zuckerhaltigen Molke kohlensaures Ammoniak zugesetzt, so bilden sich keine Penicilliumzellen oder nur sehr wenige. BLONDEAU.

Ein Gemenge von 4 Th. Zucker, 2 Th. Kreide, 3 Th. Käs und 20 Th. Wasser entwickelt bei 20 bis 25° innerhalb der ersten 8 Tage Kohlensäure, der sehr wenig Wasserstoff beigemengt ist. In offenen Gefässen bedeckt sich die Oberfläche mit einer Schimmelhaut, in der sich sehr viel Zellen von *Penicillium glaucum* finden, dabei wird die Flüssigkeit sauer, zähe und fadenziehend und der Kässtoff fällt in Verbindung mit Kalk zu Boden. Im weiteren Verlauf der Gährung mengt sich der Kohlensäure Wasserstoff bei, der Kässtoff verwandelt sich in Buttersäure, der Zucker entweder in Milchsäure und Essigsäure, oder in Mannit. BLONDEAU (*N. J. Pharm.* 12, 340).

Auch wenn man den Absud der Bierhefe, ohne ihm Milchsäurehefezellen zuzusetzen, mit Zucker und Kreide hinstellt, tritt selbst nach kurzer Berührung mit der Luft Milchsäuregährung, aber daneben in der Regel noch eine andere Gährung ein. PASTEUR. Vergl. bei Schleimgährung.

In Flüssigkeiten, die Zucker, Hefenasche und tartersaures Ammoniak halten (VII, 704), bilden sich beim Stehen an der Luft Infusorien und Milchsäurehefezellen, selbst wenn man geringe Mengen von Bierhefe zusetzte. Nach einigen Tagen verschwinden die Infusorien, während die Milchsäurehefe sich vermehrt und häufig allein wirksam bleibt. — Fügt man zu Zuckerwasser, das wenig Ammoniaksalz und phosphorsaure Salze hält, noch kohlensauren Kalk, so tritt bei Luftzutritt nach 24 Stunden Gasentwicklung und Trübung der Flüssigkeit ein; die in den nächsten Tagen verlaufende Gährung bringt das Ammoniak zum Verschwinden, bewirkt die Lösung des kohlensauren Kalks und der Phosphate und bildet milchsauren Kalk und Milchsäurehefe, welche letztere gewöhnlich mit Infusorien gemischt ist. PASTEUR (*Compt. rend.* 48, 337).

Die von J. GAY-LUSSAC u. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 52, 411) beim Aufbewahren von Rübensaft, von FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 65, 164) beim Aufbewahren von Zwiebelsaft beobachtete Gährung scheint theilweis Milchsäuregährung; theilweis Schleimgährung gewesen zu sein.

Der Zucker kann bei der Milchsäuregährung in Milchsäure übergehen, ohne weitere Zersetzungsproducte zu liefern. BOUTRON

u. Fremy. Der bisweilen bei der Milchsäuregährung auftretende Weingeist, das Gummi und der Mannit entstehen nur dann, wenn der Milchsäurehefe Bierhefe oder Schleimhefe beigemengt sind. Pasteur. Die Buttersäure ist ein weiteres Zersetzungsproduct der Milchsäure (V, 853). — In einzelnen Fällen liefert Zucker unter dem Einflusse thierischer Membranen eine von der Milchsäure verschiedene Säure, deren Kalksalz in Weingeist unlöslich ist. Boutron u. Fremy. Vergl. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 359). — Fremy nahm an, dass sich Zucker zuerst in Mannit, dann in Milchsäure verwandle.

Unterwirft man durch Säuren aus Rohrzucker gebildeten Invertzucker der Milchsäuregährung, so nimmt das Rotationsvermögen der Flüssigkeit nach links um ein Drittel des ursprünglichen zu und bleibt dann constant, ohne dass weitere Gährung erfolgt. Diese Zunahme des Rotationsvermögens, verglichen mit der gebildeten Milchsäuremenge, zeigt, dass nur Rechtstraubenzucker in Milchsäure umgewandelt, der Linksfruchtzucker unverändert geblieben ist. Dubrunfaut (*N. Ann. Chim. Phys.* 21, 175). Dubrunfaut selbst hält seinen Versuch nicht für entscheidend, nach anderen Angaben, namentlich auch denen Pasteurs (*Compt. rend.* 51, 298), verschwindet aller Zucker bei der Milchsäuregährung.

Statt der Milchsäuregährung des Zuckers kann unter anscheinend gleichen Umständen eine Umwandlung des Zuckers in Essigsäure eintreten. 500 Gr. Zucker mit 300 Gr. Käs in 1 Liter Wasser gelöst entwickelten bei Luftabschluss einen Monat bei 20° hingestellt kein Gas, aber bildeten eine dichte Schimmeldecke und viel Essigsäure. Diese Umwandlung erfolgt unter dem Einflusse der *Torvula aceti* Blondeau (*N. J. Pharm.* 12, 336).

Die bei der Rübenzuckerfabrikation bleibenden Melassen entwickeln, falls sie reich an salpetersauren Salzen sind, bei der Weingährung bisweilen salpetrige Säure, nach Pasteur (*Par. Soc. Bull.* 11. März 1859; *Lieb. Kopp* 1859, 553) dann, wenn sie gleichzeitig der Weingährung und Milchsäuregährung unterliegen. Der bei Bildung der Milchsäure (genauer der Buttersäure) freiwerdende Wasserstoff reducirt hier die salpetersauren Salze.

In Berührung mit Kreide und Käs (Leim oder andern stickstoffhaltigen Substanzen) bei 40° oder einer niedrigern Temperatur Wochen oder Monate lang hingestellt, erleiden wässrige Zuckerlösungen eine von der Weingährung verschiedene und nicht an das Auftreten von Bierhefe gebundene Zersetzung, bei der sowohl die stickstoffhaltige Substanz wie der Zucker zerstört wird, und bei welcher Kohlensäure, Stickgas und Wasserstoff entweichen, während Weingeist, milchsaurer und buttersaurer Kalk entstehen. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 351).

Berthelot bezeichnet diese Zersetzung ebenfalls als *Fermentation alcoolique*, während sie Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 58, 324) zur Milchsäuregährung rechnet. — 10 Gr. Rohrzucker, 120 Gr. Wasser, 10 Gr. Kreide und 2 Gr. Käs lieferten in 6 Wochen bei 40° 1,2 Gr. Weingeist, ferner milchsauren Kalk, Hefe und 3 Gr. veränderten Zucker. — 170 Gr. Rohrzucker, 2 Liter Wasser, 200 Gr. Kreide, 200 Gr. Käs lieferten bei nahezu 0° in 5 Wochen 10 Gr. Weingeist, milchsauren und wenig buttersauren Kalk. Dabei wurde weder Mannit noch Fett gebildet. Hefe trat nicht auf, wenn bei Luftabschluss oder in einer Kohlensäureatmosphäre operirt wurde, trotzdem wurde auch dann Weingeist erhalten. Vergl. ferner die entsprechenden Versuche Berthelot's beim Traubenzucker, Mannit, Dulcit, Sorbit und Milchzucker.

C. *Schleimgährung.* Ebenfalls unter dem Einflusse der stickstoffhaltigen Substanzen und mit Luft in Berührung, unter übrigens

nicht genau bekannten Umständen erleidet Rohrzucker die Schleimgährung, bei welcher Kohlensäure und Wasserstoff entweichen, Mannit, ein eigenthümliches Gummi und eine schleimige Materie gebildet werden.

Die Schleimgährung des Rohrzuckers erfolgt (wie die Weingährung und Milchsäuregährung) unter dem Einflusse einer besonderen Schleimhefe. Diese ist durch rosenkranzartige Kugeln von 0,0012 bis 0,0014 Millim. Durchmesser gebildet und bewirkt, in eiweisshaltige Zuckerlösungen gebracht, das Zerfallen des Zuckers in Mannit, Gummi und Kohlensäure. 100 Th. Rohrzucker liefern im Mittel 51,09 Th. Mannit und 45,5 Th. Gummi, der Gleichung $25C^{12}H^{11}O^{11} + 13HO = 12(C^{12}H^{10}O^{10}) + 12(C^{12}H^{14}O^{12}) + 12CO^2$ entsprechend. Wird mehr Gummi erhalten, so bemerkt man in der Flüssigkeit grössere Kugeln, die vielleicht einer besonderen Gummihefe angehören. PASTEUR (*Par. Soc. Bull.* 1861, 30).

Luftzutritt ist zur Schleimgährung nothwendig, ebenso stickstoffhaltige Substanz, aber letztere kann auch nach dem Kochen die Schleimgährung bewirken. Dabei wird weder eine Säure noch Weingeist gebildet. HOCHSTETTER. Die Schleimgährung wird durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Alaun, DESFOSSES, durch freie Mineralsäure verhindert. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 29, 30).

Rohrzuckersaft, der in Martinique kochend in Flaschen gefüllt war, gerieth in Frankreich nach dem Umfüllen bei Luftzutritt in Schleimgährung. PELIGOT. — Frischer Rübensaft wird an der Luft schleimig und hält dann Mannit, Gummi, Milchsäure und unkrystallisirbaren Zucker. Diese Veränderungen treten leichter ein, wenn man gährenden Rübensaft zu frischem hinzufügt, und auch dann, wenn durch Kalk die meisten stickstoffhaltigen Substanzen entfernt sind, mag wenig oder viel freies Alkali da sein. Weingährung tritt zuweilen ein, wenn die Säure abgestumpft wird. HOCHSTETTER. — Wird der Saft der Mohrrübe bei 30 bis 40° hingestellt, so verwandelt sich der in ihm enthaltene Rohrzucker in Traubenzucker, Mannit, Milchsäure und in ein dem arabischen isomeres Gummi. TILLOY u. MACLAGAN.

Der ausgepresste Saft der Runkelrüben beginnt nach 3½ Tagen zu gähren und beendigt die Gährung in 2½ Tagen. Aus der geklärten und zum Syrup verdunsteten Flüssigkeit fällt Weingeist von 80 Proc. klebenden Schleim, während aus dem Filtrat Mannit krystallisirt. Wäscht man den Schleim mit Weingeist, fällt seine wässrige Lösung mit Bleiessig, zerlegt den gewaschenen Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet das Filtrat zur Trockne, so wird durchsichtiges, wenig gefärbtes Gummi erhalten, das 40,89 Proc C., 6,10 H und 53,01 O hält. KIRCHER (*Ann. Pharm.* 31, 337).

Der Saft des Zuckerrohrs hält eine stickstofffreie (?), weisse Materie, welche sich an der Luft bräunt und feucht wird, weich, schwer auszutrocknen, in Wasser, nicht in Weingeist und Aether löslich, durch Bleioxyd, Quecksilberoxydulsalze und Weingeist aus der wässrigen Lösung fällbar. Diese verwandelt den Zucker in einen zwischen Stärkmehl und Kleber stehenden Stoff, der sich schnell und ziemlich reichlich in Syrupen bildet und diese zäh, fadenziehend und unkrystallisirbar macht. Wenn man daher den Saft nach der Behandlung mit Kalk 48 Stunden stehen lässt, so entsteht eine Gallerte, aus der Weingeist weichen, weissen, perlglänzenden Niederschlag fällt, der leicht zur perlglänzenden Masse austrocknet, auch feucht sich wenig in kaltem und heissem Wasser löst, aber darin zur durchsichtigen Masse aufquillt und mit Salpetersäure nur Kleesäure liefert. Diese Masse färbt sich nicht mit Iod, wird durch verdünnte Säuren nicht in Zucker verwandelt und liefert bei trocknem Destilliren kein Ammoniak. Sie findet sich reichlich am Boden der Gährbottiche, in denen man Melasse zur Rumbereitung gähren lässt. PLAGNE (*J. Pharm.* 26, 248).

Limonaden, die Zucker, flüchtiges Oel, Citronensäure und eingepresste Kohlensäure halten, verlieren ihre Flüssigkeit und werden bei längerem Aufbewahren vorzugsweise im Winter schleimig. Fällt man die schleimige Flüssigkeit mit Weingeist, wäscht den nach dem Austrocknen zerreiblichen Niederschlag mit Weingeist, so wird nach dem Trocknen bei 100° eine zähe, halbdurchsichtige, hornartige Masse erhalten, während der Weingeist braunen unkrystallisirbaren Zucker aufgenommen hat. Diese Masse nimmt mit kaltem Wasser übergossen ihr früheres Ansehen wieder an, bildet mit kochendem Wasser einen schwierig filtrirbaren Schleim, der sich mit Iod nicht färbt, tartersaures Kupferoxydkali nicht reducirt, Bleiessig fällt und mit Salpetersäure Kleesäure liefert. Dieser Schleim hält 1,37 Proc. Asche, nach Abzug derselben im Mittel 43,56 Proc. C, 6,47 H und 49,97 O, in der Bleiverbindung 55,80 Proc. PbO, 19,31 C, 2,70 H und 22,10 O. TILLOY u. MACLAGAN (*J. pr. Chem.* 39, 216).

Wäscht man Bierhefe mit kaltem Wasser gut aus, kocht sie dann mit Wasser und löst im Filtrat $^1/_{20}$ Zucker, so trübt sich die Flüssigkeit nach einigen Tagen und wird fadenziehend wie Leinsamenabsud. Dabei entwickelt sich ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoffgas nach wechselnden Verhältnissen. Diese Gährung dauert etwa 12 Tage, kürzere Zeit bei 20 bis 25°, sie erfolgt auch bei Luftabschluss und wird auch durch die mit Wasser ausgekochte Hefe eingeleitet. DESFOSSES (*J. Pharm.* 15, 602; *N. Tr.* 21, 1, 159; *Schw.* 58, 98). Unter ähnlichen Umständen kann auch Milchsäuregährung eintreten. Vergl. VII, 712. Vergl. über Schleimgährung auch VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 20, 93).

Mit Kleber gekochtes Wasser bewirkt in Rohrzuckerlösung ähnliche Veränderungen, wie Hefenabsud; 24 Stunden bei 25° mit Zuckerlösung in Berührung, entwickelt es weniger Gas als Hefendecoct und macht die Flüssigkeit schleimig. Das Gasgemenge hält Wasserstoff im grössern Verhältniss zur Kohlensäure als das durch Hefenabsud entwickelte. Nach vollendeter Schleimgährung ist die Flüssigkeit noch sehr süss, aber so dick, dass sie beim Umkehren in Fäden ausfliesst; sie lässt beim Verdunsten nicht krystallisirenden Rückstand, von dem beim Behandeln mit Weingeist zuckerhaltiges Gummi ungelöst bleibt. Entzieht man diesem durch Gährung mit Bierhefe den Rest des Zuckers, so werden für 100 Th. des bei der Schleimgährung zerstörten Zuckers 109,48 Th. blassgelbes fades Gummi erhalten, das mit Salpetersäure kaum Schleimsäure liefert, sich schwerer als arabisches Gummi in Wasser löst und dickeren Schleim als dieses gibt. DESFOSSES.

Bei der Darstellung von Milchsäure nach BENSCH's Verfahren (V, 854) wird neben Mannit in reichlicher Menge ein Gummi gebildet, das nach beendigter Gährung und Entfernung des milchsauren Kalks aus der Mutterlauge rein erhalten werden kann. Man fällt diese mit Schwefelsäure, entfernt den Gyps, vermischt das Filtrat mit Weingeist und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen mit Weingeist. — Hält 43,61 Proc. C, 6,25 H und 50,14 O, dreht die Polarisationsebene nach rechts, verhält sich in alkalischer Lösung gegen Kupfervitriol wie Arabinsäure (VII, 648), aber liefert mit Salpetersäure keine Schleimsäure. BRÜNING (*Ann. Pharm.* 104, 197).

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — Rohrzucker löst sich bei Mittelwärme in $^1/_3$ Wasser, in kochendem Wasser nach allen Verhältnissen. Beim Erkalten einer Lösung, die auf 5 Th. Zucker 1 Th. Wasser hält, krystallisirt $^3/_5$ des Zuckers, HENRY (*J. Pharm.* 27, 8). Beim Auflösen in 100 Cubicc. Wasser erniedrigen 20 Gr. Rohrzucker die Temperatur um $^1/_2$ Grad. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 23, 42). Beim Auflösen in 1,1 Liter Wasser von 16,62° erniedrigen 0,56 Kilogr. Rohrzucker die Temperatur auf 15,5°. POHL (*J. pr. Chem.* 82, 154). Die concentrirte Zuckerlösung, der Zuckersyrup, ist dickflüssig, klebrig und fadenziehend. Ueber Ausdehnung von

Zuckerlösungen beim Erwärmen vergl. GERLACH (*Lieb. Kopp.* 1859, 48). — Das spec. Gew. von Rohrzuckerlösungen bei bestimmtem Procentgehalt haben ermittelt: BRANDES u. REICH (*Br. Arch.* 22, 70), NIEMANN (*Ann. Pharm.* 2, 341), PAYEN (*Dumas' Traité de Ch. appliquée* 6, 256; *Gerhardt' Traité* 2, 516), BRIX (*Dingl.* 136, 214), BALLING (*Gährungschemie. Prag* 1845. 1, 117 und *Suppl.* 81) und STEINHEIL (*Gehaltsprobe für Biere. München* 1847). Die hauptsächlichsten dieser Tabellen von POHL berechnet finden sich *Wien. Acad. Ber* 11, 632 und *Lieb. Pogg. Wöhl. Handwörterb.* 7, 4.

Gehalt der wässrigen Rohrzuckerlösung an Rohrzucker.

Nach BALLING und BRIX im Auszuge.

Procente Rohrzucker.	Spec. Gew. bei 17°5.	Procente Rohrzucker.	Spec. Gew. bei 17°5.
1	1,0040	50	1,2165
5	1,0200	55	1,2610
10	1,0404	60	1,2900
15	1,0614	65	1,3190
20	1,0832	70	1,3507
25	1,1059	75	1,3824
30	1,1295	80	1,4159
35	1,1540	85	1,4499
40	1,1794	90	1,4849
45	1,2057	95	1,5209
		99	1,5504

Mit Basen. — *Rohrzucker-Ammoniak.* — 20 Theile Zuckerpulver verschlucken allmählich 1 Th. Ammoniakgas und bilden eine dichte, zähe, nach Ammoniak riechende Masse, die an der Luft Ammoniak verliert. BERZELIUS.

Rohrzucker-Kali. — Man fällt weingeistigen Rohrzucker mit concentrirter Kalilauge, reibt den halbflüssigen Niederschlag mit frischem Weingeist, wodurch er fest wird, und trocknet im Vacuum oder in kohlensäurefreier Luft. SOUBEIRAN. Weisse, zerreibliche, durchscheinende, auf dem Bruch glänzende Masse, die bei 100° zur zähen Flüssigkeit schmilzt, von alkalischem, nicht süssem Geschmack. BRENDECKE. Hält nach BRENDECKE 12,6 Proc. Kali und ist $C^{24}H^{20}O^{20}$,KO ($C^{24}H^{21}O^{21}$,KO = 12,41 Proc. KO). SOUBEIRAN gibt dieselbe, DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 32, 498) die Formel $C^{24}H^{22}O^{22}$,KO. — Färbt sich beim Erhitzen auf 110° braun und bläht sich beim Verbrennen stark auf. Wird durch Einleiten von Kohlensäure vollständig, durch kohlensäurehaltige Luft nur theilweis zersetzt. — Entwickelt in wässriger Lösung dem electrischen Strom ausgesetzt am — Pol Wasserstoff, während am + Pol sich wässriges kohlensaures Kali findet. BECQUEREL. (*Ann. Chim. Phys.* 47, 5). — Wird bei Mittelwärme durch wässrige Borsäure nicht zersetzt. MICHAELIS. Löst sich nicht in reinem, aber in zuckerhaltigem Weingeist. BRENDECKE. Rohrzuckerlösung verliert bei Zusatz von 1 At. Kali 13 Proc. ihres Rotationsvermögens, bei Zusatz von mehr Kali nicht mehr, daher wohl nur *eine* Verbindung von Kali mit Rohrzucker besteht. DUBRUNFAUT. Vergl. auch MICHAELIS (*J. pr. Chem.* 56, 411).

Rohrzucker-Natron. — Wird wie die Kaliverbindung erhalten und verhält sich wie diese. BRENDECKE. BECQUEREL. DUBRUNFAUT.

hält 7,38 Proc. Natron, SOUBEIRAN, 8,2 Proc. BRENDECKE. Ist nach SOUBEIRAN $C^{24}H^{20}O^{20}$,NaO ($C^{24}H^{21}O^{21}$,NaO = 8,52 Proc. NaO).

Rohrzucker-Kochsalz. — Aus den gemischten Lösungen von 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Zucker krystallisirt beim Verdunsten zuerst Zucker, aus den Mutterlaugen bei weiterem Verdunsten diese Verbindung. — Kleine scharfkantige Krystalle, süss und salzig schmeckend, an der Luft zerfliesend. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 113). Rohrzucker behält in der Verbindung mit Kochsalz sein Rotationsvermögen unverändert. BIOT (*Compt. rend.* 15, 635).

Ein- und eingliedrig, vielleicht diklinoëdrisch. Die farblosen Krystalle mit rauhen, schlecht spiegelnden Flächen werden gebildet (Fig. 125 ohne y und g) aus den beiden senkrechten Dodecaïdflächen v und u, deren Kanten durch die Hexaïdflächen z (vorn und hinten) und x (rechts und links) abgestumpft sind. Nach oben ist die so gebildete 8seitige Säule durch eine Zuschärfung begränzt, welche durch die rechte Dodecaïdfläche k und die linke h gebildet wird x : z = 103° 31, berechnet, = 103° 41 beobachtet; u : x = 136° 15′ ber., = 136° 17′ beob.; u : z = 147° 16′ ber., = 147°35′ beob. v : x = 116°14′, v : z = 140°15′, k : x = 129°4′ beob.; k : h oben = 101°52′ ber., = 102°26′ beob.; k : z = 98°2′ ber., = 97°55′ beob; k : u = 137°26′ ber., = 137°7 beob.; k : v nach hinten = 73°2′ ber., h : z = 81°58′ beob., h : u = 62°34′, h : o = 106°35′ berechnet. WEISS (*Wien. Acad. Ber.* 37, 376).

			PELIGOT.
24 C	144	36,7	36,8
21 H	21	5,3	5,7
21 O	168	43,1	42,8
NaCl	58,5	14,9	14,7
$C^{24}H^{21}O^{21}$,NaCl	391,5	100,0	100,0

So nach PELIGOT; GRAHAM zerlegt die Formel in $C^{12}H^{11}O^{11}$ + $C^{12}H^{10}O^{10}$, NaCl. Ist nach GERHARDT (*Traité* 2, 534) $C^{24}H^{22}O^{22}$,NaCl, nach BLONDEAU DE CAROLLES $C^{24}H^{20}O^{20}$,NaCl,3HO.

Rohrzucker-Borax. — Wässriger Borax löst mehr Rohrzucker als reines Wasser. — Verdunstet man mit Borax gesättigte Rohrzuckerlösung, so krystallisirt Borax heraus, aus den Mutterlaugen fällt schwacher Weingeist eine klebrige Flüssigkeit, die nach öfterem Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit Weingeist auf 1 At. Borax 3 At. Rohrzucker hält. Dieselbe Verbindung, als NaO,$2BO^3$,5HO+$3C^{12}H^{11}O^{11}$, wird durch Auflösen der Bestandtheile in Wasser und Verdunsten erhalten. STÜRENBERG (*N. Br. Arch.* 18, 27).

Rohrzucker-Baryt. — *Einfach.* — Wird durch Einwirkung von Barythydrat oder Einfach-Schwefelbarium auf Rohrzuckerlösung, im letzteren Falle unter Bildung von Hydrothion-Schwefelbarium, oder durch Einwirkung von Schwefelbarium auf Rohrzucker-Natron unter Bildung von Hydrothion-Schwefelnatrium erhalten. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 32, 498). — Man erhitzt Barytwasser mit Rohrzuckerlösung zum Kochen, lässt krystallisiren und trocknet die Krystalle bei Luftabschluss. BRENDECKE. PELIGOT. Die Lösung von 1 Th. Baryt in 3 Th. Wasser erstarrt beim Vermischen mit 50 procent. Rohrzuckerlösung zum Krystallbrei, der sich beim Erhitzen nicht wieder löst. PELIGOT. — Kleine, perlglänzende Blätter, BRENDECKE, der Borsäure gleichend, von ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction. PELIGOT. — Das Rotationsvermögen von Rohrzucker wird durch Barytwasser nicht verändert. DUBRUNFAUT.

Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 200° kein Wasser. PELIGOT. Wird durch Kohlensäure unter Ausscheidung von wasserfreiem kohlensauren Baryt zerlegt. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 48, 307). — Löst sich in 47,6 Th. Wasser von 15°, in 43,5 Th. Wasser von 100°. PELIGOT (*N. Ann. Chim Phys.* 54, 379). Löst sich nicht in Holzgeist und Weingeist.

			PELIGOT.	STEIN.	SOUBEIRAN.
24 C	144	29,1	28,2	28,4	29,05
22 H	22	4,5	4,5	4,5	4,50
22 O	176	35,6	36,4	36,1	35,52
2 BaO	153	30,8	30,9	31,0	30,93
$C^{24}H^{22}O^{22}$,2BaO	495	100,0	100,0	100,0	100,0

So nach PELIGOT, PELOUZE und SOUBEIRAN. Vergl. STEIN (*Ann. Pharm.* 30, 82), PELIGOT (*N. J. Pharm.* 2, 103).

Zweifach? — Aus der Lösung von Rohrzucker in gesättigtem Barytwasser fällt Weingeist einen Niederschlag, der 18,5 Proc. Baryt hält. BRENDECKE. Dieser Niederschlag hielt Rohrzucker beigemengt. SOUBEIRAN.

Rohrzucker - Strontian. — Die Lösung von gleichviel Zucker und Strontian in heissem Wasser ist blassgelb und von ätzendem Geschmack, und liefert beim Erkalten Krystalle, die an der Luft durch Anziehen von Kohlensäure auswittern. RAMSEY (*Schw.* 35, 488). Rohrzucker behält in Verbindung mit Strontian sein Rotationsvermögen unverändert. DUBRUNFAUT. — Aus der Lösung scheidet Kohlensäure wasserfreien kohlensauren Strontian. PELOUZE.

Rohrzucker - Kalk. — Kalk löst sich in Zuckerwasser (unter Wärmeentwicklung, PELIGOT) in weit grösserer Menge als in reinem Wasser. LOWITZ. Die Menge des Kalks, welche wässrige Zuckerlösung aufzunehmen vermag, ist abhängig von der Dichte, PELIGOT, BERTHELOT, und Temperatur, DUBRUNFAUT, der Lösung.

100 Th. Rohrzucker in Wasser gelöst, lösen 55,6 OSANN, 50 URE, 49,6 DANIELL, 29 bis 30,6 HUNTON, 25 Th. Kalk, $^2/_3$ Zuckerkalk bildend. SOUBEIRAN. Die Zuckerlösung nimmt bei 100° auf 1 At. Zucker $^1/_4$ At. bei 0°, wenn sie mindestens 15 Proc. Zucker enthält, 2 At. Kalk auf. DUBRUNFAUT. Auf die Löslichkeit des Kalks in Zuckerlösungen gründete PELIGOT früher eine Bestimmungsmethode des Zuckers. (*Compt. rend.* 22, 936).

Beim Schütteln von Zuckerlösung mit überschüssigem Kalk erfolgt die völlige Sättigung nur langsam nach wiederholtem Schütteln und nur, wenn wenigstens noch ein Mal so viel Kalk vorhanden ist, als sich zu lösen vermag. Lösungen, die mehr als 30 Proc. Zucker halten, werden schleimig und erstarren dann, solche, die 35° B. zeigen, bilden sogleich eine schwer lösliche Verbindung, nicht trennbar vom überschüssigen Kalk. Bei etwas verdünnteren Lösungen bildet sich stets Einfach-Zuckerkalk, der dann selbst wieder um so mehr Kalk aufzunehmen vermag, in je concentrirterer Lösung er sich befindet. Zuckerlösungen von 40 Proc. nehmen auf 100 Th. Zucker 26,57 Th. Kalk auf, solche von 20 Proc. nur 23,15 Th. und solche von 5 Proc. nur 18,06 Th., also auf 1 At. Zucker mehr als 1,5 At. Kalk (genau: 1,62 At.), indem der zuerst gebildete Einfach-

Zuckerkalk sich theilweis in Halb-Zuckerkalk umwandelt. PELIGOT. SOUBEIRAN nimmt in den Lösungen $^2/_3$ Zuckerkalk, BERTHELOT $^3/_4$ Zuckerkalk ($3C^{12}H^{11}O^{11},4CaO$) an.

Verdünntere Zuckerlösungen, die 0,096 bis höchstens 2,4 Proc. Zucker halten, lösen weniger Kalk, eine fast constante Menge (nach Abzug des Kalks, welchen das Wasser an und für sich löst), auf 100 Th. Zucker 12,6 Th. Kalk betragend, was etwa der Formel $3C^{12}H^{11}O^{11},4CaO$ (Rechn. 10,91 Th. Kalk) entspricht. BERTHELOT. Vergl. PELIGOT's Tabelle über die Löslichkeit des Kalks in Zuckerwasser (*Compt. rend.* 32,335; *N. Ann. Chim. Phys.* 54,383); BERTHELOT's Tabelle (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 176).

Die wässrige Zuckerkalklösung schmeckt bitter und alkalisch, aber kaum süss. Ihr Rotationsvermögen ist kleiner als dasjenige des in ihr enthaltenen Zuckers, um 13 Proc., wenn 1 At. Kalk, um 26 Proc., wenn 2 At. Kalk auf 1 At. Zucker zugesetzt waren. DUBRUNFAUT. Neutralisirt man die Lösung mit einer Säure, so erlangt sie ihr Rotationsvermögen wieder, auch noch, wenn man inzwischen auf 117,5°, nicht mehr, wenn man auf 119° erhitzte. Die Gegenwart von Eisenoxyd in der Lösung ist ohne Einfluss auf diese Erscheinungen. MICHAELIS (*J. pr. Chem.* 56, 422). — Sie gerinnt beim Erhitzen zum dicken Kleister, indem sich viel Kalk mit wenig Zucker ($^1/_3$ Zuckerkalk, PELIGOT) ausscheidet, und wird beim Erkalten wieder völlig klar. OSANN (*Gilb.* 69, 292; *Kastn. Arch.* 3, 204). Dabei bleibt ein Theil des Kalks mit dem meisten Zucker gelöst, OSANN, aber die Menge des letzteren ist abhängig von dem ursprünglich vorhandenen Verhältniss von Kalk zu Zucker; sie wird beim Erhitzen des Einfach-Zuckerkalks $^2/_3$, beim Erhitzen des $^2/_3$ Zuckerkalks die Hälfte alles Zuckers betragen. PELIGOT. Verdünnte Zuckerkalklösungen trüben sich schon bei 80, concentrirte erst bei 100°, in sehr concentrirten entsteht kein Niederschlag. DUBRUNFAUT. — Auch bei anhaltendem Kochen von Lösungen, die auf 2 At. Zucker $^1/_2$ At. Kalk enthalten, erleidet der Zucker keine Zersetzung, auch nicht die, welche er beim Kochen seiner wässrigen Lösung erfahren würde. DUBRUNFAUT. Zerlegt man kaltbereitete Zuckerkalklösung mit Kohlensäure, so zeigt Kupferlösung keinen veränderten Zucker an; selbst wenn man über freiem Feuer 2 Stunden oder so lange kochte, bis der Siedpunkt auf 120° steigt, die Masse dick wird und anbrennt, gibt der nicht angebrannte Theil mit Kohlensäure unveränderten Rohrzucker. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 29, 26). Die Zersetzung von Zuckerlösungen beim Kochen wird verzögert, wenn Kreide oder etwas Zuckerkalk zugesetzt wurde, völlig verhindert, wenn gesättigte Zuckerkalklösungen gekocht werden. Aber ist bereits Invertzucker gebildet, so wird dieser beim Kochen rasch zersetzt. SOUBEIRAN. — Beim Verdunsten von Zuckerkalklösungen bleibt eine farblose oder blassgelbe, durchscheinende zähe, nach vollständigem Austrocknen brüchige Masse.

Die bei Luftabschluss unverändert haltbare (vergl. auch VII, 696) Zuckerkalklösung scheidet bei Kohlensäurezutritt [oder wenn sie dem electrischen Strom ausgesetzt wird, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 47, 1)], Krystalle von 5fach-gewässertem kohlensauren Kalk ab, ohne dass (im ersteren Falle) der Zucker verändert wird. PELOUZE. BRENDECKE. Nur verdünnte Zuckerkalklösungen trüben sich an der Luft. KUHLMANN. DUBRUNFAUT. Aus der weingeistigen Lösung fällt kohlensäure-

haltige Luft wasserfreien kohlensauren Kalk. BRENDECKE. — Beim Einleiten von Kohlensäure trübt sich die Lösung des Einfach-Zuckerkalks erst dann, wenn das erste Drittel des Kalks in kohlensauren verwandelt ist, erstarrt dann bei fortgesetztem Einleiten zur Gallerte, indem auch das zweite Drittel des Kalks in kohlensauren übergeführt wird; das letzte Drittel bleibt als Zuckerkalk nebst Spuren von kohlensaurem Kalk in Lösung. DUBRUNFAUT. Nach BRENDECKE ist aller Kalk als kohlensaurer fällbar. LOWITZ (*Crell. Ann.* 1792, 1, 346). DANIELL (*Ann. Chim. Phys.* 10, 221). RAMSEY (*Schw.* 35, 488. — *Bibl. univ* Juli 1808). FRANZ MEYER (*Repert.* 7, 256). BRENDECKE (*N. Br. Arch* 29, 75). SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 1, 469; *J. pr. Chem.* 26, 498; *Ann. Pharm.* 43, 223). DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 32, 498). PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 113; *Berz. Jahresber.* 19, 447 und ferner a. a. O.).

a. *Drittel-Zuckerkalk.* — Scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung des Einfach-Zuckerkalks, oder beim Erhitzen der mit überschüssigem Kalkhydrat geschüttelten und filtrirten Zuckerlösung als undurchsichtige Masse, dem geronnenen Eiweiss ähnlich, aus und wird durch Abfiltriren aus der kochend erhaltenen Flüssigkeit, Waschen mit heissem Wasser und Trocknen in kohlensäurefreier Luft bei 110° erhalten. — Löst sich erst in mehr als 100 Th. kaltem Wasser, die Lösung scheidet beim Erhitzen die Hälfte des Gelösten ab. Löst sich leicht in Zuckerwasser. PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 379).

			DANIELL.	PELIGOT.
$C^{12}H^{11}O^{11}$	171	67,06		
3 CaO	84	32,94	33,52	32,90
$C^{12}H^{11}O^{11}$,3CaO	255	100,00		

b. *Halb.* — Man digerirt Rohrzuckersyrup mit überschüssigem Kalkhydrat, fällt das Filtrat mit Weingeist, wäscht den Niederschlag mit Weingeist und trocknet ihn bei 100°. HUNTON (*Lond. Ed. Mag. J.* 11, 152; *J. pr. Chem.* 11, 409; *Berz. Jahresb.* 18, 321).

			HUNTON.
$C^{12}H^{11}O^{11}$	171	69,79	
2 CaO	56	22,86	22,65
2 HO	18	7,35	
$C^{12}H^{11}O^{11}$,2(CaO,HO)	245	100,00	

c. *Zwei-Drittel?* — Bildet sich stets, wenn Zuckerlösung mit überschüssigem Kalk gekocht, oder bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt wird, und wird durch Verdunsten des Filtrats bei Ausschluss von Kohlensäure als weisses amorphes Gummi erhalten. SOUBEIRAN. BRENDECKE befeuchtet ein Gemenge von gleichen Theilen Aetzkalk und Rohrzucker mit $^1/_2$ Th. Wasser, löst die unter Freiwerden von Wärme entstehende Harzmasse in kaltem Wasser und fällt mit Weingeist, wo weisse käsige Flocken, bei grösserer Concentration zähe Klumpen niederfallen. Diese werden mit Weingeist gewaschen und über Vitriolöl getrocknet. SOUBEIRAN wendet auf 13 Th. Zucker 2 Th. Aetzkalk an.

Durchsichtiges sprödes Harz, oder körnige, weisse, zerreibliche Masse. Schmeckt kalkartig, BRENDECKE, widrig, SOUBEIRAN, reagirt

alkalisch. — Verzischt nach starkem Trocknen beim Erhitzen rasch wie Schiesspulver. BRENDECKE. — Löst sich leicht in kaltem Wasser, beim Erhitzen sich (ohne Zweifel als Drittel-Zuckerkalk) ausscheidend. Löst sich nicht in starkem Weingeist, auch nicht in schwachem, BRENDECKE, aber in weingeistiger Zuckerlösung. SOUBEIRAN.

	Bei 100°.		SOUBEIRAN. Mittel.	BRENDECKE.
24 C	144	33,80	33,47	
22 H	22	5,16	5,16	
22 O	176	41,32	41,27	
3 CaO	84	19,72	20,10	18,5
$2C^{12}H^{11}O^{11},3CaO$	426	100,00	100,00	

So nach SOUBEIRAN; ist nach PELIGOT ein Gemenge, Halb- und Einfach-Zuckerkalk haltend.

D. *Einfach-Zuckerkalk.* — 1. Man schüttelt Zuckerlösung mit überschüssigem Kalkhydrat, filtrirt, fügt zum Filtrat aufs Neue Zucker und fällt mit Weingeist. PELIGOT. — 2. Man fügt so lange concentrirte Zuckerlösung in kleinen Antheilen zu Kalkmilch, bis aller Kalk gelöst ist und fällt mit Weingeist von 85 Grad. BRENDECKE. SOUBEIRAN wendet auch hier auf 13 Th. Zucker 2 Th. Aetzkalk an. — Weisser Niederschlag, der beim Trocknen zum spröden Harz wird. Verglimmt nach dem Trocknen wie Zunder. BRENDECKE. — Löst sich, auch nach dem Trocknen, BRENDECKE, leicht in kaltem Wasser, beim Erhitzen scheidet die Lösung Drittel-Zuckerkalk aus, wobei $^2/_3$ des Zuckers in Lösung bleiben und klärt sich beim Erkalten wieder völlig. $3(C^{12}H^{11}O^{11},CaO) = C^{12}H^{11}O^{11},3CaO + 2C^{12}H^{11}O^{11}$. PELIGOT. Zusatz von Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker oder Mannit zur heissen Flüssigkeit macht den Niederschlag verschwinden. BRENDECKE. Wässriger Einfach-Zuckerkalk vermag noch mehr Kalk aufzunehmen, wobei er nach SOUBEIRAN in $^2/_3$ Zuckerkalk, nach PELIGOT theilweis in Halb-Zuckerkalk übergeht. Vergl. oben.

			SOUBEIRAN. Mittel.	PELIGOT.	BRENDECKE.
12 C	72	36,18	36,38		
11 H	11	5,52	5,48		
11 O	88	44,22	43,74		
CaO	28	14,08	14,40	14,00	14,3
$C^{12}H^{11}O^{11},CaO$	199	100,00	100,00		

Die Gegenwart von Zucker befördert die Absorption von Hydrothion durch Kalkmilch und die Bildung von *Hydrothion-Schwefelcalcium.* DUBRUNFAUT.

Zuckerkalk löst *kohlensauren Kalk*, BARRESWIL (*Compt. rend.* 32, 469; *J. pr. Chem.* 53, 62), DUBRUNFAUT, nur spurweise. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 29, 28). Fügt man zu Zuckerkalklösung Chlorcalcium und kohlensaures Natron, so entsteht kein Niederschlag, aber sogleich auf Zusatz von wenig Salmiak. BARRESWIL. — Wässriger Zuckerkalk löst gepulverten und frisch gefällten *drittel-phosphorsauren Kalk*, letzteren

reichlicher. VASMER (*N. Br. Arch.* 24, 144). BOBIERRE (*Compt. rend.* 32, 859; *J. pr. Chem.* 53, 508). In gesättigter Zuckerlösung liegend, werden Zähne nach LARREY (*Gaz. medica de Milano* Nr. 10, 1844) matt und endlich gallertartig, aber MARCHAND (*J. pr. Chem.* 40, 371) fand Zähne und Knochen, 14 Tage in Zuckerwasser liegend, nicht erweicht, auch hielt die Lösung nicht mehr Kalksalze, als reines Wasser. Vergl. auch HEUMANN (*Repert.* 92, 321).

Rohrzucker-Bittererde. — Die Lösung der Bittererde in Zuckerwasser ist farblos und schmeckt süss; sie lässt, in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, in einigen Monaten fast alle Bittererde fallen. RAMSEY.

Alaunerdehydrat löst sich in sehr geringer Menge in Zuckerwasser. RAMSEY. — Wässriger Rohrzucker löst weder amorphe noch krystallische *Kieselsäure.* PETZHOLDT (*J. pr. Chem.* 60, 368). — Rohrzucker verhindert die Fällung der *Manganoxydulsalze* durch Kalilauge, die Lösung scheidet bei Luftzutritt Mangansuperoxyd aus. LASSAIGNE. Wässrige Zuckerlösung nimmt kein Manganoxyd, PESCHIER, und keinen Braunstein auf. Sie löst kein *Allgarothpulver*, wenig *Antimonsäure.* PESCHIER. Sie greift metallisches *Zink*, das mit Eisen in Berührung ist, an, aber löst von reinem Zink oder *Zinn* nur unbedeutende Mengen. GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, 195). Zinkoxyd löst sich nicht in Zuckerwasser. PESCHIER.

Rohrzucker-Bleioxyd. — Blei wird bei warmer Witterung in 3 Tagen, bei Kochhitze in wenig Stunden durch Rohrzuckerlösung angegriffen. GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, 195; *J. pr. Chem.* 64, 192). — Bleiglätte wird nur höchst fein zerrieben von Zuckerlösung aufgelöst, reichlicher Mennige. PESCHIER (*J. Pharm.* 3, 510). Bleioxyd bildet mit Zucker eine unlösliche und eine lösliche Verbindung. BERZELIUS. Letztere ist vielleicht als eine Lösung von Rohrzucker-Bleioxyd in Zuckerwasser zu betrachten. KR. Schüttelt man Zuckerlösungen mit überschüssigem Bleioxyd, so wird aller Zucker als Halb-Rohrzuckerbleioxyd in Krystallnadeln gefällt. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 32, 498).

Halb. — 1. Man kocht Zuckerwasser mit Bleiglätte und lässt das Filtrat 24 Stunden bei Luftabschluss stehen, wo sich weisse Flocken abscheiden. A. VOGEL. — 2. Man digerirt Bleioxyd mit Zuckerlösung im verschlossenen Gefässe, so lange noch Zucker aufgenommen wird. BERZELIUS. MULDER. — 3. Man vermischt wässrigen Bleizucker mit Zuckerlösung, fällt mit Ammoniak und löst den gallertartigen Niederschlag in kochendem Wasser, wo beim Stehen der Lösung in verschlossener Flasche Warzen anschiessen, die man im Vacuum oder über Kalk trocknet. PELIGOT. — 4. Man versetzt wässrigen Bleizucker mit Einfach- oder $^2/_3$ Zuckerkalklösung, so lange der anfangs beim Umschütteln wieder verschwindende Niederschlag sich noch vermehrt. SOUBEIRAN. — 5. Man fügt $^2/_3$-Zuckerkalk zu Bleizuckerlösung, so lange der Niederschlag noch verschwindet, und fällt mit Weingeist. SOUBEIRAN.

Krystallnadeln oder Warzen, oder weisses geschmackloses Pulver. Verbrennt beim Erhitzen wie Zunder und lässt Bleikugeln. Löst sich nicht in kaltem oder kochendem Wasser, leicht in Säuren

oder Bleizuckerlösung. — Verändert, wenn es durch Bleizucker und Ammoniak aus Zuckerlösungen gefällt ist, beim Erhitzen in der Flüssigkeit seine Farbe nicht. SCHMIDT (*Dissert. über Traubenz.* Götting. 1861).

			PELIGOT.	MULDER.	
			Bei 100°.	Bei 100°.	Bei 159°.
12 C	72	19,10	19,1	18,50	19,14
9 H	9	2,38	2,4	2,69	2,50
9 O	72	19,10	19,2	21,66	19,17
2 PbO	224	59,42	59,3	57,15	59,19
$C^{12}H^9O^9$,2PbO	377	100,00	100,0	100,00	100,00

Hält 58,26 Proc. Bleioxyd, BERZELIUS, nach 4 und 5 dargestellt 58,6 bis 59,5 Proc. SOUBEIRAN. BERZELIUS gab zuerst die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$,2PbO, PELIGOT die obige. Da PELIGOT anfangs die bei 170° getrocknete Verbindung untersucht hatte, so nahm BERZELIUS (*Berz. Jahresb.* 19, 443; *Compt. rend.* 8, 528) in dieser bereits veränderten Zucker (*Caramel*) an, worauf PELIGOT (*Compt. rend.* 8, 530) zeigte, dass auch die bei 100° getrocknete Verbindung obige Zusammensetzung besitzt und unverändert herstellbaren Rohrzucker enthält. Nach MULDER (*J. pr. Chem.* 19, 187) ist die bei 100° getrocknete Verbindung allerdings $C^{12}H^{10}O^{10}$,2PbO und wird erst beim Erhitzen auf 141 bis 143° wasserfrei, unter 2,25 Proc. Gewichtsverlust und einiger Färbung.

Rohrzucker, dem Invertzucker beigemengt ist, verhält sich beim Schütteln mit Bleioxyd anders wie reiner Rohrzucker. a. Mischt man 200 Th. Bleioxyd mit 15 Th. Rohrzucker und soviel Wasser, dass 300 Cubicc. Gemenge entstehen, so hat das Bleioxyd nach 2tägigem Stehen und Umschütteln allen Zucker aufgenommen, so dass das überstehende Wasser nichts mehr davon enthält. — b. Hält dasselbe Gemenge statt des Rohrzuckers Invertzucker, so wird höchstens $^1/_{20}$ dieses Zuckers vom Bleioxyd aufgenommen. — c. Ist der Rohrzucker bei a. zu $^1/_{20}$ oder mehr in Invertzucker verwandelt, so wird vom Bleioxyd auch der unveränderte Theil nicht oder nicht völlig aufgenommen. — d. Wendet man ein Gemenge beider Zuckerarten und weniger Bleioxyd als bei a. an, so wird der Invertzucker fast vollständig, der Rohrzucker nur theilweis aufgenommen. In 200 Ccn. einer Lösung, die von jedem der beiden Zucker 10,66 Gr. hielt, blieben nach 14tägigem Stehen mit 100 Gr. Bleioxyd noch 0,14 Gr. Invertzucker und 2,88 Gr. Rohrzucker gelöst. Letzterer konnte nach Entfernung des Bleis nicht krystallisirt erhalten werden, wohl wegen Beimengung von Glucin- und Apoglucinsäure. BUIGNET (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 233.

Rohrzucker-Kali, Natron, Baryt und Kalk lösen Bleioxydhydrat. HUNTON.

Mit Eisen. — Eisenoxydul (auch frischgefälltes, GLADSTONE) löst sich nicht in Zuckerwasser. PESCHIER. —. Auf Eisenoxydhydrat wirkt Zuckerwasser nicht, GLADSTONE, es löst etwas Eisenoxyd, durch Hydrothion-Ammoniak, nicht durch Ammoniak oder Blutlaugensalz fällbar, PESCHIER, es reducirt Eisenoxyd beim Kochen wenig. KUHLMANN (*Compt. rend.* 49, 257). — Eisenstücke in Berührung mit Luft und (namentlich salzhaltiger) Zuckerlösung werden rasch angefressen, während der eingetauchte Theil lange unversehrt bleibt. Die nach 18 Monaten im Wasserbade verdunstete, rothbraune Lösung lässt der Formel FeO,$C^{12}H^{11}O^{11}$ entsprechenden, geschmacklosen, nicht krystallischen, in Weingeist unlöslichen Rückstand, sie wird nicht durch reine oder kohlensaure Alkalien, aber durch Hydrothion-Ammoniak

gefällt. GLADSTONE (*Inst.* 1854, 35; *Lieb. Kopp* 1853, 537. — *Chem. Soc. Qu. J.* 7, 195; *Lieb. Kopp* 1854, 619).

In der mit Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalzen versetzten Zuckerlösung erzeugt Kalilauge einen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kali zur rothbraunen, oder (bei Eisenoxydulsalzen) an der Luft rothbraun färbenden Flüssigkeit löst. LASSAIGNE. ROSE. Wässrige Lösungen von Rohrzucker-Kalk (-Kali, -Baryt und -Strontian), lösen Eisenoxyd als Oxydul. Der nach dem Verdunsten und Trocknen bei 100° bleibende Rückstand hält 18 Proc. CaO und 11,7 FeO, der Formel $C^{12}H^{11}O^{11}$,2CaO,FeO,3HO entsprechend (Rechnung 19,3 Proc. CaO, 12,4 FeO). Die Lösung scheidet bei Luftzutritt bald Krystalle von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Eisenoxydul ab, sie wird durch bernsteinsaure und benzoesaure Alkalien, nicht durch reine Alkalien oder Blutlaugensalz gefällt. HUNTON.

Mit Kupferoxyd. — Vergl. VII, 698. Zuckerlösung löst bei heissem Wetter nach einigen Wochen merkliche Mengen Kupfer. GLADSTONE. — Sie nimmt kein Kupferoxydhydrat auf, ausser bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden. Kohlensaures Kupferoxyd wird von wässrigem Zucker reichlich aufgenommen, die grüne Lösung ist nicht fällbar durch kohlensaure Alkalien, aber durch Blutlaugensalz und Hydrothion-Ammoniak. PESCHIER (*J. Pharm.* 3, 510; *Repert.* 6, 85). — Die concentrirten Lösungen von Rohrzucker und Kupfervitriol mit einander gemischt, scheiden nach einigem Stehen blauweissen Niederschlag aus, 1 At. Zucker (also wohl $C^{12}H^{11}O^{11}$) auf 1 At. CuO,SO^3 und 4 At. HO haltend. Zersetzt sich beim Erhitzen seiner Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul und Kupfer. Verliert bei allmählichem Erhitzen für sich Wasser und bildet humusartige Substanz. BARRESWIL (*N. J. Pharm.* 7, 29; *J. pr. Chem.* 35, 253).

Zucker-Kali, -Baryt und Einfach-Zuckerkalk lösen kein Kupferoxydhydrat, aber sogleich, wenn noch Zucker zugesetzt wird, zur tief blauen Flüssigkeit. PELIGOT. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich reichlich in mit Kali, Natron oder Kalk, wenig in mit Baryt oder Strontian versetzten Zuckerlösungen. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 47, 7). — Bringt man überschüssiges Kupferoxydhydrat mit Zuckerlösung und wenig Kali zusammen, so lässt das schön blaue Filtrat beim Verdunsten im Vacuum durchsichtige terpenthinartige Masse, die 7,73 Proc. CuO, 8,83 KO und 83,44 Zucker und Wasser hält. LASSAIGNE (*J. chim. méd.* 18, 820; *Berz. Jahresb.* 23, 280). — Wässriger Halb-Zuckerkalk löst Kupferoxydhydrat zur blauen Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vacuum luftbeständige Krystallmasse lässt, nach dem Trocknen bei 100° 16,3 Proc. Kalk und 23,3 CuO haltend, also $C^{12}H^{11}O^{11}$,2CaO,2CuO,3HO (Rechnung 23,9 CuO, 16,7CaO). Sie scheidet beim Erhitzen ihrer Lösung auf 70° blaue Flocken ab, die sich beim Erkälten wieder vollständig lösen, ebenso beim Kochen im offenen flachen Gefässe, aber zerlegt sich beim 1 bis 2maligen Erhitzen im Röhrchen, oder nach Zusatz von Zucker unter Ausscheidung von Kupferoxydul. HUNTON (*J. pr. Chem.* 11, 409).

Rohrzuckerlösung greift weder metallisches Quecksilber noch Silber an. GLADSTONE.

Rohrzucker löst sich in 80 Th kochendem absoluten *Weingeist*, aus dem er sich beim Erkalten fast ganz wieder ausscheidet, PFAFF; er löst sich in 4 Th. kochendem Weingeist von etwa 0,83 spec. Gew., aus dem er beim Erkalten grösstentheils anschiesst, WENZEL; in noch schwächerem Weingeist löst sich der Zucker reichlicher, doch nicht so reichlich wie in Wasser. — Rohrzucker wird aus der weingeistigen Lösung durch *Aether* krystallisch gefällt. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 249).

Wässriger Rohrzucker löst *Harnsäure*, die sich auf Zusatz von Salzsäure wieder ausscheidet. VASMER (*N. Br. Arch.* 24, 144).

Anhang zu Rohrzucker.

1. Caramelan.



$C^{12}H^{9}O^{9}$ oder $C^{24}H^{18}O^{18}$.

GÉLIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 360; Ausz. *Compt. rend.* 45, 590; *N. J. Pharm.* 32, 424; *Chem. Centr.* 1858, 163; *N. Br. Arch.* 95, 63; *Lieb. Kopp* 1857, 497.

Vergl. VII, 683. Das erste Zersetzungsproduct des Rohrzuckers beim Erhitzen und fast der einzige Bestandtheil des Rückstandes, wenn der Verlust nicht über 10 Proc. betrug. — Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Caramels.

Man übergiesst Caramel mit Weingeist von 84 Proc., wo Caramelan, unveränderter Zucker und Spuren Caramelen in Lösung gehen, Caramelen und Caramelin zurückbleiben, verdunstet die Lösung, zerstört den unverändert gebliebenen Zucker durch Gährung mit Bierhefe, filtrirt, verdunstet zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Weingeist auf, der Caramelen zurücklässt, und verdunstet die Lösung.

Braune, geruchlose, stark bittere Masse. Hart und spröde bei Mittelwärme, bei 100° halbflüssig.

	Bei 120°.		GÉLIS.
12 C	72	47,06	46,41
9 H	9	5,88	6,53
9 O	72	47,06	47,06
$C^{12}H^{9}O^{9}$	153	100,00	100,00

Geht beim *Erhitzen* auf 190° unter Wasserverlust in Caramelen über. — Bildet mit *Salpetersäure* Kleesäure. — Reducirt aus wässrigem *Kupferoxydkali* Oxydul, aus *Gold-* und *Silbersalzen* Metall. — Nicht gährungsfähig mit Hefe.

Zerfliesst an feuchter Luft und löst sich sehr leicht mit schön goldgelber Farbe in *Wasser*. — Die wässrige Lösung fällt die *Metallsalze* nicht.

Caramelan-Baryt. — Wird durch überschüssigen, in Holzgeist gelösten Baryt aus weingeistigem Caramelan gefällt. Hält 52,40 Proc.

Baryt, der Formel $C^{12}H^{8}O^{8},2BaO$ entsprechend (Rechnung 51,56 Proc. BaO).

Caramelan-Bleioxyd. — a. *Halb.* — Aus weingeistigem Caramelan fällt überschüssiger ammoniakalischer Bleizucker einen Niederschlag, der 61 Proc. PbO hält, also $C^{12}H^{8}O^{8},2PbO$ (Rechn. 60,76 Proc. PbO). — b. *Einfach.* — Wird aus weingeistigem Caramelan durch weingeistigen Bleizucker als gelber Niederschlag gefällt, während die Flüssigkeit gefärbt bleibt und durch Waschen mit Weingeist rein erhalten.

			GÉLIS.
12 C	72	28,49	28,81
8 H	8	3,13	3,29
8 O	64	23,74	25,70
PbO	112	43,64	42,20
$C^{12}H^{8}O^{8},PbO$	256	100,00	100,00

Caramelan löst sich in schwachem, wenig in absolutem *Weingeist*, nicht in *Aether*.

2. Caramelen.


$C^{36}H^{25}O^{25}$.

GÉLIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 365.

Wird aus dem bei Darstellung von Caramelan (VII, 725) bleibenden, in Weingeist unlöslichen Rückstande des gewöhnlichen Caramels durch kaltes Wasser ausgezogen. Man verdunstet die Lösung oder fällt sie mit Weingeist und entfernt beigemengtes Caramelin, welches beim Auflösen in Wasser und Filtriren zurückbleibt. — Beträgt der Gewichtsverlust des Rohrzuckers durch Erhitzen etwa 15 Proc., so ist der Rückstand reich an Caramelen.

Eigenschaften. Rothbraune, harte, spröde, auf dem Bruche glänzende Masse. Luftbeständig.

	Bei 110°.		GÉLIS. Mittel.
36 C	216	48,98	48,37
25 H	25	5,66	6,17
25 O	200	45,36	45,46
$C^{36}H^{25}O^{25}$	441	100,00	100,00

Nach GÉLIS $3C^{12}H^{8}O^{8}+HO$.

Bildet mit *Salpetersäure* Kleesäure. — Löst sich in verdünnten *Säuren* und scheidet langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen rothbraune Flocken aus. — Reducirt *Kupferoxydkali* und *salpetersaures Silber*.

Löst sich in *Wasser* mit tief rothbrauner Farbe.

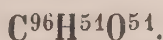
Caramelen-Baryt. — Man versetzt die Lösung von Caramelen in wässrigem Weingeist mit überschüssigem Barytwasser, oder fällt das Gemenge von wässrigem Caramelen mit Barytwasser durch Weingeist.

			Gélis.
36 C	216	42,46	41,01
24 H	24	4,76	5,80
24 O	192	37,76	38,51
BaO	76,5	15,02	15,68
$C^{36}H^{24}O^{24},BaO$	508,5	100,00	100,00

Caramelen-Bleioxyd. — Fällt man *a*: mit überschüssigem Ammoniak versetztes Caramelen, *b*: wässriges Caramelen mit ammoniakalischem Bleizucker und *c*: mit $^1/_5$ Weingeist versetztes wässriges Caramelen mit überschüssigem weingeistigen Bleizucker, so werden Niederschläge erhalten, die (a) 61,8, (b) 52,5 und (c) 20,8 Procent Bleioxyd, also auf $C^{36}H^{24}O^{24}$ 1, 4 und 6 At. halten.

Caramelen löst sich leicht in wässrigem, wenig in absolutem *Weingeist*, nicht in Aether.

3. Caramelin.



$C^{96}H^{51}O^{51}$.

Gélis. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 371.

Ueber Maumené's *Caramelin* vergl. VII, 698. — Findet sich namentlich dann im Caramel, wenn der Gewichtsverlust des Rohrzuckers 25 Proc. beträgt. Der mit Weingeist von 84 Proc. und mit kaltem Wasser nacheinander erschöpfte Caramel hält hauptsächlich Caramelin. Dieses kann in drei verschiedenen Zuständen auftreten, als in Wasser lösliches α-Caramelin, in Wasser unlösliches, in anderen Lösungsmitteln lösliches β-Caramelin und als durchaus unlösliches γ-Caramelin. — α. Beim Auskochen des erwähnten Rückstandes mit Wasser geht das β-Caramelin zum Theil als α-Caramelin in Lösung, daher diese Lösung beim Erkalten nichts, aber beim Fällen mit salzsaurem Baryt α-Caramelin-Baryt ausscheidet. — β. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich aus ihr schwarze glänzende Häute von β-Caramelin. Beim Auskochen des erwähnten Rückstandes mit wässrigen Alkalien geht β-Caramelin in Lösung, durch Säuren in braunen Flocken fällbar. — γ. Wird β-Caramelin auf 110° erhitzt, oder bleibt es mehrere Tage im feuchten Zustande stehen, so geht es in γ-Caramelin über. Gélis.

α. *Caramelin.* — Nur in wässriger Lösung und in Verbindung mit Baryt bekannt.

α. *Caramelin-Baryt.* — Wird aus wässrigem Caramelin durch salzsauren Baryt gefällt.

			Gélis. Mittel.
96 C	576	52,23	51,20
50 H	50	4,53	5,14
50 O	400	36,29	36,29
BaO	76,5	6,95	7,38
$C^{96}H^{50}O^{50},BaO$	1102,5	100,00	100,00

β-Caramelin. — Darstellung u. Eigenschaften. VII, 727. Beim Erhitzen unschmelzbare, schwer verbrennliche Masse, die mit *Salpetersäure* Kleesäure bildet, aus *Kupferoxydkali* Kupferoxydul, aus *Gold-* und *Silbersalzen* Metall reducirt und die übrigen *Metallsalze* fällt. Löslich in wässrigem *Ammoniak* und *Alkalien*. Färbt die Lösungen 12 Mal stärker als Caramelan. Löst sich in wässrigem, nicht in absolutem *Weingeist*.

β-Caramelin-Baryt. — Wird durch salzsauren Baryt aus ammoniakalischem β-Caramelin gefällt. — Aus weingeistigem β-Caramelin fällt salzsaurer Baryt einen Niederschlag von der Zusammensetzung des α-Caramelin-Baryt's.

			Gélis.
96 C	576	48,85	48,35
50 H	50	4,24	4,57
50 O	400	33,92	33,88
2 BaO	153	12,99	13,20
$C^{96}H^{50}O^{50},2BaO$	1179	100,00	100,00

Aus wässrigem β-Caramelin fällt wässriger *Bleizucker* einen Niederschlag, der 9,8 Proc. PbO hält, der Formel $C^{96}H^{50}O^{50},PbO$ entsprechend.

γ-Caramelin. Vergl. VII, 727. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Bildet mit *Salpetersäure* Kleesäure.

	Bei 120°.		Gélis. Mittel.
96 C	576	55,65	55,08
51 H	51	4,92	5,06
51 O	408	39,43	39,86
$C^{96}H^{51}O^{51}$	1035	100,00	100,00

4. Nitrorohrzucker.

Schönbein. *Pogg.* 70, 100; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 505.
L. Thompson. *J. Chim. méd.* 24, 433. — *Pharm. Trans.* 8, 165; *N. J. Pharm.* 15, 103. *J. Chim. méd.* 25, 69.
H. Reinsch. *Jahrb. pr. Pharm.* 18, 102; *Pharm. Centr.* 1849, 506.
A. u. W. Knop. *J. pr. Chem.* 56, 334.

Nitrozucker. Knallrohrzucker.

Bildung. Beim Einwirken von rauchender Salpetersäure, Sobrero, (*Compt. rend.* 24, 247), von Salpeter-Schwefelsäure, Schönbein, Reinsch auf Rohrzucker. Vergl. VII, 693.

Darstellung. 1. Man trägt 1 Th. gepulverten Rohrzucker in ein Gemenge von 2 Th. Vitriolöl mit 1 Th. einfach-gewässerter Salpetersäure, wo derselbe anfangs als dünner durchscheinender Kleister vertheilt bleibt, dann unter fortwährendem Umrühren nach einigen Minuten zum zähen Klumpen zusammenballt. Diesen wäscht man mit kaltem Wasser und knetet ihn in warmem Wasser, so lange er Lackmus noch röthet. Schönbein. — 2. Man rührt in ein auf 15° erkaltetes Gemisch von 16 Th. Vitriolöl und 6 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. 1 Th. Rohrzuckerpulver, wäscht den nach einigen Secunden sich abscheidenden Teig mit kaltem Wasser, löst ihn in

Weingeist, fällt ihn aus der Lösung mit überschüssigem kohlensauren Kali und reinigt durch Auflösen in Aether und Verdunsten. THOMSON. Auch verwendet THOMSON 3 Th. Vitriolöl und 1 Th. Salpetersäure auf 1 Th. Zucker, lässt die Mischung 4 Minuten auf den Zucker einwirken und kocht nach dem Waschen einige Minuten mit conc. Kalilauge. — REINSCH lässt den Zucker 4 Stunden in dem erkälteten Gemisch von 3 Maass Vitriolöl und 2 Maass Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. (wobei indess Entzündung eintreten kann, VII, 693), wäscht und trocknet ohne Anwendung von Wärme.

Eigenschaften. Weisses oder farbloses, durchsichtiges Harz, in der Kälte zerreiblich, bei Mittelwärme zu seidenglänzenden Fäden ausziehbar, weich und klebrig. SCHÖNBEIN. Schmilzt gegen 30°. REINSCH. Geruchlos. Schmeckt bitter. Neutral. — Hält gegen 27 Proc. C und 3 Proc. H, ist also $C^{12}H^{9}X^{2}O^{11}$. SOBRERO (Rechnung 27,6 Proc. C, 3, 4 H).

Zersetzungen. 1. Entwickelt im offenen Gefäss *erhitzt* Wasserdampf, unter Aufschäumen Untersalpetersäure, entflammt plötzlich und verbrennt, wenig Rückstand lassend. SCHÖNBEIN. REINSCH's Nitrozucker explodirt auf glühendem Blech oder unter dem Hammer, verzischt beim Berühren mit einem glimmenden Span, aber schmilzt beim Erhitzen im Porcellantiegel, entbindet rothe Dämpfe und verdampft ohne Explosion. — 2. Die erst allmählich erfolgende Lösung des Nitrozuckers in kochendem *Wasser* bräunt sich beim Verdunsten und lässt bitteren, in kaltem Wasser löslichen Rückstand, der beim Erhitzen sich erst aufbläht, dann verpufft. SCHÖNBEIN. — Im Sommer unter Wasser aufbewahrt, wird Nitrozucker weich, knetbar und klebrig, befeuchtet der Luft ausgesetzt, gibt er beim Drücken stark salpetersaure Flüssigkeit ab, ohne salpetrige Dämpfe. KNOP. — 3. Löst sich bei schwachem Erwärmen mit *Vitriolöl* ohne Färbung mit Geruch nach Salpetersäure; aus der nicht bitteren, Indigo entfärbenden Lösung entwickelt Wasser Stickoxydgas, ohne dass dadurch oder durch Kali etwas gefällt wird. Bei stärkerem Erhitzen der Lösung in Vitriolöl werden rothe Dämpfe entwickelt. SCHÖNBEIN. — 4. *Salpetersäure* von 1,5 spec. Gew. löst Nitrozucker bei 24° nach allen Verhältnissen, die durch Wasser theilweis fällbare Lösung entwickelt beim Erwärmen Untersalpetersäuredampf und verliert damit bitteren Geschmack und Fällbarkeit durch Wasser. SCHÖNBEIN. — 5. Wird bei mehrstündigem Kochen seiner ätherweingeistigen Lösung mit wässrigem *2fach-schwefligsaurem Ammoniak*, das völlig mit schwefliger Säure gesättigt ist, vollständig in Kohlensäure, Wasser, salpetrige Säure und wahrscheinlich Ammoniak zerlegt. KNOP. — 6. Wird durch kalte *Kalilauge* nicht verändert, durch mässig erwärmte mit braunrother Farbe gelöst. Die Lösung wird durch Säuren fast entfärbt und lässt beim Verdunsten verpuffenden Rückstand. Vergl. auch VII, 729 oben THOMPSON's Darstellungsweise des Nitrozuckers. Beim Schmelzen mit Kalistücken tritt Aufschäumen, schwarze Färbung, dann Entzündung ein. SCHÖNBEIN. — 7. Die ätherweingeistige Lösung entwickelt aus überschüssigem *ammoniakalischem Halbchlorkupfer* beim Stehen im Sonnenlichte wenig Gas, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, wie mit schwefligsaurem Ammoniak. KNOP.

Löst sich nicht in kaltem *Wasser*, schmilzt in kochendem Wasser zum Oel und löst sich langsam. Beim Erkalten scheidet

sich das Gelöste ab. SCHÖNBEIN. REINSCH. Die Lösung gibt die Reactionen der salpetrigsauren Salze. SCHÖNBEIN.

Löst sich reichlich in *Weingeist*, *Aether* und *fetten Oelen*. Die weingeistige Lösung lässt bei freiwilligem Verdunsten (oder beim Erkälten) nach REINSCH Krystalle, nicht nach VOHL (*Ann. Pharm.* 70, 360), nach SCHÖNBEIN und THOMPSON terpenthinartige Masse. Die ätherweingeistige Lösung bildet bei gewissen Verhältnissen 2 nicht mischbare Schichten. KNOP.

Melitose.



$C^{24}H^{22}O^{22}$ oder $C^{12}H^{11}O^{11}$.

J. JOHNSTON. *Mem. Chem. Soc.* 1, 159; *Phil. Mag. J.* 23, 14; *J. pr. Chem.* 29, 485.
BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 66; *Compt. rend.* 41, 392; *J. pr. Chem.* 67, 230; *Chem. Centr.* 1855, 699. — *Chim. organ.* Paris 1860, 2, 260.

Von JOHNSTON als eigenthümlich erkannt, von BERTHELOT weiter untersucht. — Findet sich in der Manna von van Diemens Land, die dort in undurchsichtigen Tropfen von verschiedenen *Eucalyptus* - Arten niederfällt.

Darstellung. Krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung der Manna und scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten weingeistigen Lösung in reichlicher Menge ab. JOHNSTON. BERTHELOT reinigt die wässrige Lösung mit Thierkohle.

Eigenschaften. Gewässerte Melitose wird aus Weingeist in schönen weissen, kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen erhalten, JOHNSTON, aus Wasser in dünnen microscopischen, verfilzten Nadeln. BERTHELOT. Schmeckt schwach süss. Molecularrotatiosvemögen rechts, $[\alpha]j = 102°$ für $C^{12}H^{11}O^{11}$, $= 88°$ für $C^{12}H^{11}O^{11}, 3HO$. BERTHELOT. Verliert bei 100° 2 At., dann bei 130° noch 1 At. Wasser, entwickelt dabei eigenthümlichen Geruch und wird zu wasserfreier Melitose, einer blassgelben, dem Gerstenzucker ähnlichen Masse. BERTHELOT. Aus Weingeist krystallisirte Melitose, $C^{24}H^{28}O^{28}$, schmilzt bei raschem Erhitzen auf 94 bis 100° unter Verlust von 11,23 Proc. = 5 At. Wasser, (Rechnung 11,36 Proc.); bei langsamem Erhitzen auf 82° gibt sie in 3 Stunden 15,88 Proc. = 7 At. Wasser (Rechn. 15,9 Proc.) ab, ohne zu schmelzen. Bei 100° geschmolzene Melitose verliert bei dieser Temperatur kaum noch an Gewicht, erst bei 115 bis 121° völlig die 7 At. Wasser und wird dabei von anfangender Zersetzung braun, ehe noch alles Wasser ausgetrieben ist. Hat man bei höchstens 93° die 7 At. Wasser ausgetrieben, so bleibt sie als trocknes Pulver zurück, welches erst bei 138° zu schmelzen anfängt und mehrere Stunden bei 149° erhalten werden kann, ohne sich zu bräunen und ohne Wasser zu verlieren. Hierauf zieht sie an der Luft begierig Feuchtigkeit an und verwandelt sich in einen Syrup, welcher allmählich zur farblosen Krystallmasse vom Gewicht der krystallisirten Melitose erhärtet. JOHNSTON.

Bei 100°.			BERTHELOT.
24 C	144	40,00	39,6
22 H	22	6,11	6,2
22 O	176	48,89	50,6
2 HO	18	5,00	3,6
$C^{24}H^{22}O^{22}$,2HO	360	100,00	100,0

Nach JOHNSTON getrocknet = $C^{24}H^{21}O^{21}$, vergl. oben.

Zersetzungen. 1. Riecht bei stärkerem *Erhitzen* nach Caramel, verkohlt und verbrennt ohne Rückstand. BERTHELOT. — 2. Bildet bei

vorsichtigem Erhitzen mit mässig verdünnter *Salpetersäure* zuerst einen Syrup, dann wenig Schleimsäure und mehr Kleesäure. — 3. Rauchende *Salzsäure* verwandelt Melitose bei 100° nach 2 Stunden in eine schwarze unlösliche Masse. — 4. Beim Erhitzen mit verdünnter *Schwefelsäure* zerfällt Melitose, unter Verminderung ihres Rotationsvermögens auf etwa 3/5 des ursprünglichen, in gleiche Theile gährungsfähigen Zucker und in nicht gährungsfähiges Eukalin. $C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. BERTHELOT. Der Zucker ist unkrystallisirbar und verhält sich gegen Alkalien, Kupferlösung und in Ansehung seines Rotationsvermögens wie Rechtstraubenzucker. BERTHELOT. — 5. Geht mit *Bierhefe* in Berührung in Weingährung über, liefert dabei halb so viel Weingeist und Kohlensäure (22,2 Proc.) wie Traubenzucker und nicht gährungsfähiges Eukalin. $C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO = 4CO^2 + 2C^4H^6O^2 + C^{12}H^{12}O^{12}$. BERTHELOT. Melitose wird durch Kochen mit wässrigen *Alkalien*, Erhitzen mit *Barythydrat* und wenig Wasser auf 100° und durch Kochen mit *tartersaurem Kupferoxydkali* nicht verändert. BERTHELOT.

Löst sich in *Wasser* in etwa gleicher Menge wie Mannit. Die concentrirte Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt. Sie erzeugt mit *Barytwasser* bräunlichen, mit *ammoniakalischem Bleizucker* weissen Niederschlag. JOHNSTON. Mit Wasser angefeuchtete Melitose verliert beim Erhitzen auf 149° mit Bleioxyd noch 2 At. Wasser mehr als beim Erhitzen für sich, ohne weitere Zersetzung. Die Masse zieht beim Erkalten begierig Wasser an. Mit Wasser ausgekocht liefert sie ein Filtrat, welches nur Melitose, aber kein Blei enthält. JOHNSTON. — Löst sich in kochendem *Weingeist* reichlicher als Mannit. JOHNSTON.

Anhang zu Melitose.

Eukalin.



$C^{24}H^{24}O^{24}$ oder $C^{12}H^{12}O^{12}$.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 72; *Chim. organ.* Paris 1860, 2, 250.

Bildung. Vergl. VII, 731, oben. — Man mischt zu der nach vollendeter Gährung von Melitose bleibenden Flüssigkeit 4 bis 5 Maass Weingeist und verdunstet das Filtrat.

Schwach süsser Syrup, der im Vacuum 2 At. Wasser zurückhält und diese bei 100° verliert. Molecularrotationsvermögen rechts, etwa $[\alpha]j = 65°$.

	Bei 100°.		BERTHELOT.
12 C	72	40,00	39,5
12 H	12	6,66	6,5
12 O	96	53,34	54,0
$C^{12}H^{12}O^{12}$	180	100,00	100,0

Färbt sich beim *Erhitzen* auf 110° und wird bei 200° zur schwarzen, unlöslichen Masse. — Bildet mit *Salpetersäure* Kleesäure. — Wird durch *Vitriolöl* oder *rauchende Salpetersäure* bei 100° nach einigen Stunden in Humussubstanzen verwandelt. — Verdünnte Schwefelsäure bildet aus Eukalin keine gährungsfähige Substanz. — Färbt sich beim Erhitzen mit *Baryt*. — Reducirt *weinsteinsaures Kupferoxydkali* nicht. Nicht gährungsfähig.

Melezitose.


$C^{12}H^{11}O^{11}$ oder $C^{24}H^{22}O^{22}$.

BONASTRE. *J. Pharm.* 19, 443 und 626; Ausz. *Ann. Pharm.* 10, 237.
BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 86. — *Compt. rend.* 47, 224; *J. pr. Chem.* 76, 188; *Ann. Pharm.* 108, 120; *Chem. Centr.* 1858, 673; *Chim. pure* 1, 42 u. 389. Ausf. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 282; Ausz. *Lieb. Kopp* 1858, 488. — *Chim. organ.* 2, 266.

Von BONASTRE in der Manna von *Briançon* entdeckt und als eigenthümlich erkannt, von BERTHELOT untersucht. — Die Manna von Briançon bildet sich auf jungen Lärchenbäumen (*Pinus Larix*), mehr noch auf den jungen Zweigen alter Bäume in heissen trocknen Sommern. CHANCEL (*J. Pharm.* 8, 335). Ueber andere Exsudate aus Pinusarten vergl. beim Mannit.

Der mit kochendem Weingeist bereitete Auszug der Manna von Briançon lässt nach dem Verdunsten zum Syrup und mehrwöchentlichem Stehen Melezitose anschiessen, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt. BERTHELOT.

Eigenschaften. Sehr kleine, kurze, harte, glänzende Krystalle, unter dem Mikroskop denen des Rohrzuckers ähnlich, in Masse gesehen weiss und mehlartig. Verwittert leicht an der Luft und verliert beim Erhitzen gegen 4 Proc. Wasser. Unter 140° ohne weitere Veränderung schmelzbar, beim Erkalten zum Glase erstarrend. Etwa so süss wie Rechtstraubenzucker. Molecularrotationsvermögen rechts, $[\alpha]j = 94{,}1°$ für $C^{12}H^{11}O^{11}$. BERTHELOT.

	Bei 110°.		BERTHELOT.
12 C	72	42,10	42,2
11 H	11	6,43	6,6
11 O	88	51,47	51,2
$C^{12}H^{11}O^{11}$	171	100,00	100,0

Zersetzungen. Wird bei etwa 200° zersetzt. — Verkohlt mit kaltem *Vitrolöl*, bräunt sich rasch mit kochender *Salzsäure* und liefert mit *Salpetersäure* Oxalsäure. — Wird durch einstündiges Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* in Rechtstraubenzucker verwandelt, also rascher als Trehalose, aber langsamer als die Inversion des Rohrzuckers erfolgt. — Geht mit *Bierhefe* in Berührung langsam, häufig nicht in Weingährung über, wird bei 100° nicht verändert durch wässrige *Alkalien* und kaum durch *weinsteinsaures Kupferoxydkali*. BERTHELOT.

Melizitose löst sich leicht in *Wasser* und wird durch *ammoniakalischen Bleizucker* gefällt. BERTHELOT. — Löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem *Weingeist*, BONASTRE, und nicht in *Aether*. Sie wird durch absoluten Weingeist aus der wässrigen Lösung gefällt. BERTHELOT.

Trehalose.


$C^{24}H^{22}O^{22}$ oder $C^{12}H^{11}O^{11}$.

BERTHELOT. *Compt. rend.* 46, 1276; *Inst.* 1858, 213; *J. pr. Chem.* 74, 291; *Ann. Pharm.* 108, 118; *Chim. pure* 1, 389; *Chem. Centr.* 1858, 543. — *Compt. rend.* 47, 262; *J. pr. Chem.* 77, 1; *Ann. Pharm.* 109, 34. Beide Abhandlungen ausführlich: *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 272 und 291; Ausz. *Lieb. Kopp* 1858, 486. — *Chim. organ.* Paris 2, 263.

In der Trehalamanna Syriens. Vergl. über diese GUIBOURT (*N. J. Pharm.* 34, 81; *Compt. rend.* 46, 1213); HANBURY (*N. Repert.* 8, 535).

Darstellung. Wird die gepulverte Trehalamanna mit kochendem Weingeist behandelt, so krystallisirt die Trehalose zuweilen beim Erkalten des Auszuges, zuweilen erst nach dem Verdunsten und nach mehrtägigem Stehen. Man reinigt durch Waschen mit kaltem Weingeist, Kochen mit kleinen Mengen Weingeist und wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle.

Eigenschaften. Glänzende, harte, zwischen den Zähnen krachende Krystalle des 2-gliedrigen Systems. Fig. 73. Rhombische Säule u, deren stumpfer Winkel = 111° 15′ bis 111° 46′; nach oben eine Zuschärfung durch das horizontale Prisma i. i : i oben = 115° 41′ bis 116° 11′. BERTHELOT. Nicht ganz so süss wie Rohrzucker. Lufttrockne Trehalose verliert beim Erhitzen auf 97° 9,7 Proc. Wasser, bei stärkerem Erhitzen auf 160° nicht mehr und schmilzt nicht (Rechnung für $C^{12}H^{11}O^{11},2HO$ = 9,5 Proc. HO). Bei raschem Erhitzen auf 100° schmilzt sie zum farblosen Glase, das beim Erkalten wie geschmolzener Rohrzucker erstarrt. — Molecularrotationsvermögen rechts, $[\alpha]j$ = 220° für $C^{12}H^{11}O^{11}$ = 199° für $C^{12}H^{11}O^{11},2HO$; kaum veränderlich beim Erwärmen und ebenso gross in frisch bereiteter Lösung wie in solcher, die 24 Stunden aufbewahrt wurde.

	Krystalle.		BERTHELOT.		Getrocknet.		BERTHELOT.
12 C	72	38,09	38,2	12 C	72	42,10	41,9
13 H	13	6,88	6,6	11 H	11	6,43	6,6
13 O	104	55,02	55,2	11 O	88	51,47	51,5
$C^{12}H^{11}O^{11},2HO$	189	100,00	100,0	$C^{12}H^{11}O^{11}$	171	100,00	100,0

Unterscheidet sich von MITSCHERLICH's Mycose (VII, 734) nur durch ihr grösseres Molecularrotationsvermögen. BERTHELOT. Später (*Chim. organ.* 2, 263) hält BERTHELOT beide Körper für identisch.

Zersetzungen. 1. Wird zwischen 181 und 200° nur theilweis zerlegt, verkohlt beim *Erhitzen* auf mehr als 200° unter Freiwerden von Wasser, Gasen und Geruch nach Caramel. — 2. *Verbrennt* bei Luftzutritt erhitzt mit röthlicher Flamme. — 3. Liefert beim Erhitzen mit *Salpetersäure* Oxalsäure, aber keine Schleimsäure. — 4. Verkohlt beim Erhitzen mit *Vitriolöl,* langsamer mit rauchender *Salzsäure.* — 5. Bei mehrstündigem Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* wird Trehalose in Rechtstraubenzucker verwandelt. Die Umwandlung erfolgt weit langsamer als die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren; ist sie (nach 5 Stunden) vollendet, so bewirkt längeres Kochen Färbung der Flüssigkeit. — 5. Beim Erhitzen mit *Essig-*, *Butter-* oder *Benzoesäure* bildet Trehalose unter denselben Umständen wie Rechtstraubenzucker (VII, 737) Saccharide, die von denen des Rechtstraubenzuckers nicht zu unterscheiden sind. — 7. Erleidet mit *Bierhefe* nur langsam und theilweis die Weingährung. — Unveränderlich bei 100° durch Kalilauge, Barytwasser und tartersaures Kupferoxydkali.

Löst sich sehr leicht in *Wasser* und krystallisirt aus der zum Syrup verdunsteten wässrigen Lösung erst nach einigem Stehen — Wird aus concentrirter Lösung durch *ammoniakalischen Bleizucker*

gefällt. — Löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Mycose.



$C^{24}H^{22}O^{22}$ oder $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Wiggers. (1833.) *Ann. Pharm.* 1, 129; *Schw.* 64, 170.
Mitscherlich. *Berl. Acad. Ber.* 1857, 469; *J. pr. Chem.* 73, 65; Ausz. *Ann. Pharm.* 106, 15; *Chem. Centr.* 1858, 93; *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 232; *Chem. Gaz.* 1858, 123; *N. Cimento* 7, 272; *Lieb. Kopp* 1857, 501.

Mutterkornzucker. — Von Wiggers entdeckt, von Mitscherlich untersucht. Liebig u. Pelouze (*Ann. Pharm.* 19, 285) hielten die Mycose für Mannit. — Vielleicht einerlei mit Berthelot's Trehalose (VII, 732). — Der von Braconnot (*Ann. Chim.* 79, 278; 80, 273) entdeckte *Schwammzucker*, *Sucre des Champignons*, welcher sich nach ihm im *Agaricus piperatus* und *volvacius*, *Boletus juglandis*, *Peziza nigra*, *Merulius Cantharellus*, *Phallus impudicus*, reichlich im *Hydnum repandum* und *hybridum* findet, ist gährungsfähig, in rechtwinklig 4seitigen Säulen leicht krystallisirbar und weniger süss als Rohrzucker. Er wird meistens für Mannit gehalten, seitdem Liebig u. Pelouze (*Ann. Pharm.* 19, 283), Knop u. Schnedermann (*Ann. Pharm.* 49, 243), Bolley (*Ann. Pharm.* 86, 44) die Verbreitung des Mannits in Schwämmen nachwiesen. Da aber Braconnot den Schwammzucker bestimmt für gährungsfähig erklärt, andererseits von Mitscherlich auch im Mutterkorn ein Mal Mannit (ein anderes Mal weder Mannit noch Mycose) gefunden wurde, so könnte sich auch in den Schwämmen zu Zeiten ein besonderer Zucker finden. — Dagegen sind Vauquelin's (*Ann. Chim.* 85, 5; *Schw.* 12, 253) Zucker aus *Agaricus theogalus* und *campestris*, Schrader's (*Schw.* 33, 393) Zucker aus *Helvella Mitra* und Biltz' (*N. Tr.* 11, 2, 45 und 68) *Pilzzucker* aus der Schale von *Lycoperdon cervinum*, welche die Ed. 3 dieses Handb. mit dem Schwammzucker vereinigte, mit grösster Wahrscheinlichkeit zum Mannit zu zählen. Braconnot's (*Ann. Chim.* 80, 273) *Mucososucré* aus *Boletus pseudoignarius* scheint nichts Eigenthümliches zu sein. Kr. Vergl. VIII, 97.

Vorkommen. Im Mutterkorn. Wiggers. Krystallisirt zuweilen aus dem officinellen Extract. Kloboch (*N. Br. Arch.* 75, 135; 80, 13).

Darstellung. Man fällt den wässrigen Auszug des gepulverten Mutterkorns mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit Hydrothion, verdunstet zum Syrup und reinigt die nach einiger Zeit anschiessenden Krystalle durch Abwaschen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser. Mitscherlich. 2 Kilogr. gaben 2 Gr. Mycose.

Eigenschaften. Gewässerte Mycose bildet farblose, durchsichtige Krystalle des zweigliedrigen Systems, die aus Wasser mit gekrümmten Flächen, aus schwachem Weingeist ausgezeichnet glänzend, mit ebenen Flächen erhalten werden. Vorherrschend eine rhombische Säule, Fig. 73, von 110° 6′, daneben eine Zuschärfung der spitzen Seitenkanten durch eine rhombische Säule, welche an der abgestumpften Kante einen Winkel von 108° 50′ machen würde; untergeordnet die Flächen t und m. Die Säule zugeschärft durch das horizontale Prisma i; i:i oben = 160° 32′; untergeordnet die Flächen des Octaeders und des horizontalen Prismas y. Mitscherlich.

Schmeckt süss. Geruchlos. Neutral. — Molecularrotationsvermögen rechts, für $C^{12}H^{11}O^{11},2HO$ $[\alpha]j = 173,2°$. Mitscherlich. So berechnet sich $[\alpha]$ aus Mitscherlich's Angabe, dass 10,03 Gr. krystallisirte Mycose 34,75° Ablenkung bewirkten, aus der zweiten Angabe Mitscherlich's

a. dems. O., dass Mycose $\frac{34,75}{13,33}$ Mal so stark wie Rohrzucker ablenke, würde sich [α] zu 192,5°, also fast ebenso gross wie für Trehalose (VII, 733) berechnen.

Schmilzt bei 100° zur durchsichtigen Masse, die beim Erkalten glasig, dann krystallisch erstarrt; verliert beim Erhitzen auf 130° 9,62 Proc. Wasser (2 At. = 9,53 Proc.) und wird zu wasserfreier Mycose, die bei 210° ohne weiteren Verlust schmilzt. MITSCHERLICH.

			MITSCHERLICH.
12 C	72	38,09	34,37
13 H	13	6,88	6,87
13 O	104	55,02	54,76
$C^{12}H^{11}O^{11},2HO$	189	100,00	100,00

LIEBIG u. PELOUZE' Analyse vergl. *Ann. Pharm.* 19, 285.

Zersetzungen. 1. Bräunt sich beim *Erhitzen* über 200°, entwickelt Caramelgeruch, aber krystallisirt, zu diesem Zeitpunkt mit Wasser übergossen, noch theilweis unverändert. — 2. *Verbrennt* bei höherer Temperatur und Luftzutritt und lässt schwammige Kohle. — 3. Bildet mit *Salpetersäure* von 1,52 spec. Gew. unter schwacher Wärmeentwicklung Lösung, aus der Wasser eine klebrige Masse fällt, die sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löst, beim Erhitzen schmilzt und mit schwacher Feuererscheinung detonirt. MITSCHERLICH. Wird durch Erhitzen mit gewöhnlicher Salpetersäure in Kleesäure verwandelt. WIGGERS. MITSCHERLICH. — 4. Löst sich unzersetzt in gewöhnlichem und rauchendem *Vitriolöl* und bräunt sich beim Erhitzen der Lösung. — *Verdünnte Schwefelsäure* verwandelt Mycose bei längerem Kochen in Rechtstraubenzucker. — 5. Die beim Vermischen mit *Kupfervitriol* und Kalilauge entstehende dunkelblaue Lösung scheidet bei längerem Erhitzen kein oder nur Spuren von Kupferoxydul aus. MITSCHERLICH. Auch beim Kochen mit essigsaurem Kupferoxyd wird kein Oxydul reducirt. NEUBAUER (*N. Br. Arch.* 72, 277). KLOBOCH. — 6. Ist nach NEUBAUER *gährungsfähig.*

Löst sich leicht in *Wasser.* WIGGERS. Eine Lösung, die 50 Proc. Mycose hält, krystallisirt nicht beim Erkalten. MITSCHERLICH. — Unveränderlich durch wässrige *Alkalien*, WIGGERS, selbst bei mehrstündigem Kochen. Nicht fällbar durch *Baryt-* und *Kalkwasser*, MITSCHERLICH, nicht durch *Metallsalze* oder *Galläpfelaufguss.* WIGGERS.

Löst sich in mehr als 100 Th. kochendem *Weingeist* und krystallisirt beim Erkalten. Löst sich nicht in *Aether.* MITSCHERLICH.

Zuckerartiger Stoff $C^{12}H^{10}O^{12}$.

Indiglucin.

$C^{12}H^{10}O^{12}$.

E. SCHUNCK. *Phil. Mag.* (4) 10, 73; Ausz. *J. pr. Chem.* 66, 321; *Chem. Centr.* 1856, 50; *Lieb. Kopp* 1858, 659. — *Phil. Mag.* (4) 15, 183; Ausz. *J. pr. Chem.* 74, 174; *Lieb. Kopp* 1858, 465.

Bildung. Indican zerlegt sich beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder wässrigen Alkalien in

Indiglucin und andere Producte. Ebenso verhalten sich Indicanin, Oxindicanin und Oxindicasin. Vergl. beim Indican.

Darstellung. Man verdunstet die mit kaltem Weingeist bereitete Tinctur der Waidblätter im Luftstrom, vermischt den Rückstand mit kalter, stark verdünnter Schwefelsäure und filtrirt niederfallendes Fett sofort ab. Das Filtrat dient statt des wässrigen mit Säuren versetzten Indicans. Man unterstüzt die schon in der Kälte eintretende Zersetzung durch gelindes Erwärmen, wo sich die Lösung trübt und ein Gemenge von 6 unlöslichen Substanzen (vergl. beim Indican) ausscheidet, filtrirt, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und zerlegt ihn wie beim Indican angegeben. Das Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd von Schwefelsäure, mit Hydrothion vom Blei befreit, im Luftstrom zum Syrup verdunstet, in Weingeist gelöst und mit viel Aether vermischt, scheidet Leucin in Krystallen, Indiglucin als Syrup ab. Man löst letzteren Syrup nach dem Entfernen der Krystalle in Wasser, versetzt mit Bleizucker, beseitigt den geringen Niederschlag und fällt aus dem Filtrat durch wässriges Ammoniak gelbes Indiglucin-Bleioxyd. Mit Hydrothion unter Wasser zerlegt, mit Thierkohle behandelt, bis ammoniakalischer Bleizucker in einer Probe rein weissen Niederschlag erzeugt, liefert das Bleisalz eine Lösung, aus der man durch Verdunsten, Auflösen des Rückstandes in Weingeist und Zusatz von Aether das Indiglucin als Syrup fällt. — 2. Bei Darstellung von Indicanin aus Indican durch Hinstellen mit Barytwasser, Entfernen des Baryt's aus der Lösung, Verdunsten im Luftstrom, Auflösen des Rückstandes in Weingeist und Ausfällen mit Aether, wird Indiglucin als Syrup ausgeschieden. Man löst diesen in Weingeist, vermischt mit überschüssigem weingeistigem Bleizucker, beseitigt den braunen Niederschlag und fällt mit Ammoniak. Das Indiglucin - Bleioxyd wird wie nach 1 gereinigt und zerlegt.

Farbloser oder hellgelber Syrup von schwach süssem Geschmack.

Zersetzungen. 1. Bläht sich beim *Erhitzen* auf und entwickelt Caramelgeruch. — 2. Bildet mit kochender *Salpetersäure* Oxalsäure. — 3. Verkohlt mit *Vitriolöl.* — 4. Färbt sich beim Kochen mit *Natronlauge* gelb und scheidet braune Flocken aus. — 5. Reducirt aus *alkalischer Kupferoxydlösung* Oxydul, aus wässrigem, mehr noch aus ammoniakalischem *Silbersalpeter* Metall, ebenso aus *Dreifach-Chlorgold.* — 6. Nicht gährungsfähig, aber wird durch längere Berührung mit *Hefe* sauer.

Wässriges Indiglucin löst *Kalkhydrat*, beim Kochen der Lösung scheiden sich reichliche gelbe Flocken aus, die sich beim Erkalten lösen, durch Weingeist gefällt werden. — Aus dem mit *Barytwasser* gemengten Indiglucin fällt Weingeist gelbe Flocken.

Indiglucin - Bleioxyd. — Wässriges Indiglucin wird erst nach Zusatz von Ammoniak durch Bleizucker oder Bleiessig gefällt.

			Schunck. a. Mittel	b.
12 C	72	11,67	11,75	12,74
9 H	9	1,46	1,70	1,64
11 O	88	14,26	13,89	15,85
4 PbO	448	72,61	72,66	69,77
$C^{12}H^9PbO^{12},3PbO$	617	100,00	100,00	100,00

b. mit Barytwasser dargestellt; auch hier entspricht die Zusammensetzung der organischen Substanz nach Abzug des Bleioxyds der Formel $C^{12}H^9O^{11}$. Schunck.

Indiglucin löst sich in *Weingeist* und wird durch *Aether* gefällt.

Kohlehydrate $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Rechtstraubenzucker.

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

Lowitz. *Crell Ann.* 1792, 1, 218 und 345.
Thénard u. Dupuytren. *N. Gehl.* 2, 195.
Cruikshank. *Rollo on diabetes mell.* Lond. 1797.
Proust. *J. Phys.* 63, 257; 69, 428. — *Ann. Chim.* 57, 131 u. 225; *N. Gehl.* 2, 77.
A. Vogel. *Schw.* 5, 80; *Gilb.* 42, 123.
Kirchhoff. *Schw.* 14, 389.
Saussure. *Ann. Chim. Phys.* 11, 381; *Schw.* 27, 304.
Braconnot. *Ann. Chim. Phys.* 12, 181; *Schw.* 27, 337.
Dubrunfaut (1823). *Ann. Chim. Phys.* 53, 73. — *Compt. rend.* 23, 38; *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 99. — *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 169; *J. pr. Chem.* 42, 418; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 889. — *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 178; *J. pr. Chem.* 42, 425; Ausz. *Compt. rend.* 25, 308; *Pharm. Centr.* 1848, 10. — *Compt. rend.* 29, 51; *Pharm. Centr.* 1849, 643. — *Compt. rend.* 32, 249; *Pharm. Centr.* 1851, 278; *Dingl.* 121, 299 (Bestimmung des Tr.). — *Compt. rend.* 42, 228; *J. pr. Chem.* 68, 422; *Chem. Centr.* 1856, 233. — *Compt. rend.* 42, 739. — *Compt. rend.* 42, 901; *J. pr. Chem.* 69, 438.
Guerin-Varry. *Ann. Chim. Phys.* 60, 54.
Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 67, 136; *J. pr. Chem.* 15, 82; *N. Br. Arch.* 15, 227. Vorläuf. Anz. *Compt. rend.* 7, 106; *Ann. Pharm.* 23, 169; *J. pr. Chem.* 12, 425; 13, 378; *Inst.* 1839, 237; *Berz. Jahresb.* 18, 279.
Ventzke. *J. pr. Chem.* 25, 74.
Soubeiran. *N. J. Pharm.* 1, 1; *J. pr. Chem.* 27, 281. — *N. J. Pharm.* 4, 347. — *N. J. Pharm.* 9, 327. — *Compt. rend.* 28, 775; Ausführl. *N. J. Pharm.* 16, 252; *J. pr. Chem.* 49, 65.
Berthelot. Verbind. mit Säuren: *Compt. rend.* 41, 452; *J. pr. Chem.* 67, 235; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 95; Ausz. *Chim. pure* 2, 427. — Verb. mit Tartersäure u. Citronensäure: *Compt. rend.* 45, 268; *N. J. Pharm.* 33, 95; *J. pr. Chem.* 73, 157; *Chem. Gaz.* 1857, 441; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 74. — Gährung mit Käs und Kreide: *Compt. rend.* 43, 238; *N. J. Pharm.* 30, 269; *J. pr. Chem.* 69, 454; *Chem. Centr.* 1856, 749; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 50, 322. — Bildung aus Mannit u. Glycerin: *Compt. rend.* 44, 1002; *N. J. Pharm.* 31, 432; *J. pr. Chem.* 71, 507; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 50, 369. — *Chimie organ. fondée sur la synthese*, Paris 1860, Tom. 2.
E. Brücke. Zucker im Harn: *Wien. Acad. Ber.* 28, 568; *J. pr. Chem.* 74, 108. — *Wien. Acad. Ber.* 29, 346; *J. pr. Chem.* 74, 115; *Chem. Centr.*

1858, 705; *Chim. pure* 1, 47. — *Wien. Acad. Ber.* 39, 10; *Chem. Centr.* 1860, 231; *Chim. pure* 2, 219.
BUIGNET. *N. Ann. Chim. Phys.* 61, 233.
O. SCHMIDT. *Dissertat. über Traubenzucker etc.* Göttingen 1861.

Krümelzucker, *Glucose* oder *Glucose ordinaire*, je nach der Abstammung auch *Traubenzucker*, *Obstzucker*, *Honigzucker*, *Stärkezucker*, *Harn-* oder *diabetischer Zucker*, *Kastanienzucker*, *Lumpenzucker*, welche Namen theilweis in allgemeinerer Bedeutung gebraucht werden. — Von LOWITZ und PROUST unterschieden, von KIRCHHOFF zuerst aus Stärkmehl, von BRACONNOT aus Leinwand bereitet. Die Verbindungen mit Basen untersuchte hauptsächlich PELIGOT, die mit organischen Säuren BERTHELOT. Durch die Aussonderung des nicht hierher Gehörenden und genaue Characteristik des Rechtstraubenzuckers förderte DUBRUNFAUT unsere Kenntnisse.

Vorkommen. Abdrücke von Farrenkräutern aus dem Thonschiefer von Petit-coeur in Savoyen halten eine süsse Substanz, die beim Verbrennen auf Kohle Geruch nach Caramel entwickelt, vielleicht Traubenzucker. CALLOUD (*Compt. rend.* 33, 544). — Ueber das angebliche Vorkommen von Zucker oder Dextrin in Ackererden vergl. VERDEIL u. RISLER (*Compt. rend.* 35, 97) und PETZHOLD's Entgegnung (*J. pr. Chem.* 60, 368).

Im Pflanzenreiche. Findet sich reichlich in süssen Früchten; häufig neben Rohrzucker, stets neben soviel Linksfruchtzucker, dass das Gemenge als Invertzucker (d. h. durch Zerlegung von Rohrzucker entstanden, VII, 698) betrachtet werden kann. BUIGNET. Vergl. VII, 675. — Das isolirte Vorkommen von Rechtstraubenzucker ist nur in den nachstehend aufgeführten Fällen nachgewiesen.

Eine dicke klebrige Flüssigkeit, welche im Sommer 1842 die obere Fläche der Lindenblätter bedeckte und zu einigen Tagesstunden als Regen herabfiel, enthielt Rohrzucker und Rechtstraubenzucker. BIOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 351). LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 348). — In der Eschen-Manna findet sich Rechtstraubenzucker; eine falsche Manna unbekannten Ursprungs hielt einen eigenthümlichen, durch Säuren nicht invertirbaren Zucker, dessen Molecularrotationsvermögen $^9/_8$ von dem des Rohrzuckers betrug, vielleicht Maltose. BIOT (*Compt. rend.* 14, 49; *J. pr Chem.* 27, 60). Von dem in vielen andern Pflanzentheilen gefundenen Zucker ist es unentschieden, ob er hierher zu rechnen ist. Nach BUIGNET's Untersuchungen (VII, 675) scheint dem Rohrzucker und dem Invertzucker (der wenigstens in Bezug auf sein Vorkommen als eigenthümlich betrachtet werden darf) die grösste Verbreitung zuzukommen und der gemeiniglich nicht vollständig untersuchte Krümelzucker vieler Chemiker entweder in der Pflanze oder bei ihrer Verarbeitung gebildeter Invertzucker zu sein. KR.

Im Honig. Derselbe enthält Rohrzucker (der beim Aufbewahren allmählich invertirt wird), Invertzucker und einen Ueberschuss von Rechtstraubenzucker. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 29, 51). Vergl. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 16, 252) und VII, 676.

Im Thierkörper. Findet sich in vielen thierischen Flüssigkeiten und Geweben, in der Leber (VIII, 65), in der Amnios und Allantoïsflüssigkeit (VIII, 424), im Blut (VIII, 171 und 195), Chylus (VIII, 221), in den Transsudaten (VIII, 241), im Dotter und Eiweiss des Hühnereis (VIII, 284 und 285). — In grosser Menge, bis zu 8 und 10 Proc. betragend, im Harn bei der Zuckerharnruhr (VIII, 384), aber auch im gesunden menschlichen Harn in kleinen Mengen. BRÜCKE. BENCE JONES (*Chem. Soc. Qu. J.* 14, 22; *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 244). Im Harn eines ausschliesslich mit Fleisch gefütterten Fuchses findet sich Traubenzucker. VINTSCHGAU (*Wien. Acad. Ber.* 42, 523). Auch gepaarte Verbindungen des Traubenzuckers finden sich im Thierkörper. Vergl. bei den Glucosiden.

Bildung. Des Rechtstraubenzuckers und gährungsfähiger, mit Rechtstraubenzucker isomerer Zuckerarten überhaupt, soweit solche nicht mit Sicherheit anderen Arten zugezählt werden können. — A. *Durch Umwandlung von Kohlehydraten unter Aufnahme von Wasser.*

1. Glucosan ($C^{12}H^{10}O^{10}$; Vergl. unten) wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Rechtstraubenzucker verwandelt. GÉLIS. Durch Erhitzen von Rohrzucker dargestelltes Assamar (VII, 684) in wässriger Lösung 1½ Jahr in verschlossener Flasche hingestellt, wurde wieder süssschmeckend, mehr noch nach abermals 2 Jahren, wohl weil es in Traubenzucker überging. POHL (*J. pr. Chem.* 82, 148). Ohne Zweifel hielt POHL's Assamar Glucosan. NICLÈS (*N. J. Pharm.* 39, 469).

2. Dextrin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Rechtstraubenzucker verwandelt. BIOT u. PERSOZ. Ebenso wirkt Diastas nach PAYEN u. PERSOZ, GUERIN-VARRY, nicht nach MUSCULUS. Vergl. VII, 633 und 634, über dabei entstehende Zwischenproducte auch unten. — 3. Unter denselben Umständen werden lösliches Stärkmehl (VII, 557) und gemeines Stärkmehl in Rechtstraubenzucker übergeführt, nachdem sie vorher ganz oder theilweis in Dextrin, oder auch noch in andere Zwischenproducte verwandelt waren. Auch längeres Kochen mit Wasser, längere Berührung mit Kleber, Speichel und den VII, 549 angeführten stickstoffhaltigen uud thierischen Stoffen erzeugt aus Stärkmehl, Erhitzen ihrer wässrigen Lösung aus Stärkmehlschwefelsäure (VII, 558) Rechtstraubenzucker.

Ueber den Vorgang, der bei der Umwandlung des Stärkmehls in Rechtstraubenzucker stattfindet, sind folgende Ansichten aufgestellt.

a. Nach KIRCHHOFF findet eine directe Umwandlung des Stärkmehls in Traubenzucker statt. — 2. Nach BIOT u. PERSOZ wird beim Erhitzen eines Gemenges von 500 Th. Stärkmehl, 120 Th. Vitriolöl und 1390 Th. Wasser (unter den VII, 543 erwähnten Erscheinungen) auf 90 bis 95°, oder bis eine klare Lösung entstanden ist, Dextrin gebildet, welches, wenn die Temperatur um einige Grade gesteigert wird, unter plötzlicher Abnahme der Rotationskraft der Lösung in einen eigenthümlichen, rechtsdrehenden Zucker und bei fortgesetztem Kochen in Rechtstraubenzucker übergeht. Bei anderen Verhältnissen von Wasser, Säure und Stärkmehl treten dieselben Erscheinungen, aber rascher oder langsamer und bei anderen Temperaturen ein. Der erste Zucker ist nach DUBRUNFAUT Maltose. BIOT u. PERSOZ's Dextrin scheint ein Gemenge von desorganisirtem mit löslichem Stärkmehl, Dextrin- und Rechtstraubenzucker (oder Maltose) gewesen zu sein, da es ein grösseres Rotationsvermögen als Dextrin, ein kleineres als lösliches Stärkmehl besitzt ($[\alpha]j = 175{,}7°$), sich mit Iod purpurroth färbt, gährungsfähig ist (hiernach ist VII, 634 BIOT u. PERSOZ's Angabe zu berichtigen) und in wässriger Lösung aufbewahrt ein weisses Pulver abscheidet, das JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 73, 177) später für einerlei mit seinen *Granules de fécule* erkannte. Den Gehalt an Zucker wies bereits GUERIN-VARRY (*Ann. Chim. Phys.* 56, 239) nach. KR.

3. Nach PAYEN u. PERSOZ, welche im Störkmehlkorn ½ Proc. betragende Tegumente und 99,5 Proc. betragenden Inhalt, letzteren als Amidone unterscheiden, bewirkt Diastas oder Malz beim Erwärmen mit Stärkmehl und Wasser ein Austreten des Inhalts, welcher sich eine kurze Zeit theilweis als solcher in der Flüssigkeit findet und darauf in Dextrin und in Zucker verwandelt wird, ohne dass Diastas das Dextrin (auch nach Entfernung des Zuckers) weiter zu verändern vermag. PAYEN u. PERSOZ's Amidone scheint einerlei mit desorganisirtem oder löslichem Stärkmehl zu sein, aber ihr Dextrin ist verschieden vom Dextrin BIOT u. PERSOZ's, indem es nicht durch Iod gefärbt wird. (*Ann. Chim. Phys.* 53, 73; 56, 337). Später gibt PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 60, 442) an, Stärkmehl durch Diastas mit Ausnahme der Tegumente völlig in Zucker verwandelt zu haben. — Nach MULDER (*Chemie des Bieres*, 170) ist das durch Diastas entstehende Dextrin verschieden von dem durch Säuren entstehenden; wie dieses auch aus GUERIN-VARRY's (*Ann. Chim. Phys.* 60, 32) Angaben zu folgen scheint, aber sowohl durch

Diastas wie durch Säuren scheinen das sich mit Iod purpurroth und das sich mit Iod nicht mehr färbende Dextrin nacheinander zu entstehen. Kr.

4. Nach Jacquelain, welcher ebenfalls im Stärkmehlkorn eine Hülle und einen körnigen Inhalt unterscheidet, findet beim Erhitzen mit Wasser auf 150° zuerst eine Trennung dieser beiden Bestandtheile statt, wobei die Hüllen ungelöst zurückbleiben, der körnige Inhalt, Jacquelain's *Granules de fécule* in Lösung gehen. (Die *Granules de fécule* sind dadurch characterisirt, dass sie sich beim Erkalten und Stehen der wässrigen Lösung grösstentheils ausscheiden, nach dem Trocknen wenig in kaltem, aber leicht in Wasser von 70° lösen, mit Iod blau färben und weit leichter als Dextrin aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt werden. Sie scheinen somit mit Béchamp's desorganisirtem Stärkmehl (VII, 542) einerlei zu sein.) Diese *Granules de fécule* verwandeln sich bei weiterem Erhitzen mit 5 Th. Wasser bei 160° in $^3/_4$ Stunden in α-Dextrin (das sich mit Iod purpurn färbt, leichter als β-Dextrin durch Weingeist fällbar ist), in $1^3/_4$ Stunden in β-Dextrin (das durch Iod nicht gefärbt wird) und bei noch längerem Erhitzen in Zucker. Bei höherer Temperatur werden dieselben Producte erzeugt, aber rascher in das letzte übergeführt. — Erhitzt man Stärkmehl mit seinem Gewicht Wasser und 3 bis 5 Tausendstel Oxalsäure oder Vitriolöl auf 130°, so hält die Masse nach 20 Minuten α-Dextrin, nach 1 Stunde β-Dextrin, nach 2 Stunden Zucker. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* 73, 167). Der hier gebildete Zucker besitzt nach Biot (*Compt. rend.* 15, 619; 15, 710; 42, 351) ein vom Rechtstraubenzucker verschiedenes Molecularrotationsvermögen ($[\alpha]j = 100{,}6°$ rechts), nach Dubrunfaut, weil er ein Gemenge von Maltose und Rechtstraubenzucker ist. Vergl. bei Maltose.

5. Nach Neubauer entsteht durch verdünnte Säuren zuerst Schulze's Amydulin, aus diesem α-Dextrin, das sich mit Iod purpurroth, dann β-Dextrin, das sich mit Iod nicht mehr färbt, endlich nach sehr langem Kochen hält die Lösung nur Traubenzucker.

6. Nach Béchamp geht der Bildung des Zuckers aus Stärkmehl sowohl durch verdünnte Säuren wie durch Diastas die Bildung von 3 verschiedenen Producten voraus, während ein 4. entweder vor oder zugleich mit dem Zucker erscheint. Diese Producte, die durch Anwendung von wässrigen Alkalien oder von conc. Säuren zum Theil isolirt erhalten werden können, sind folgende: a. *Desorganisirtes Stärkmehl*, in 3 Formen auftretend, in einer derselben die *Granules de fécule* Jacquelain's, in einer 2. Saussure's *Ligneux amylacé* darstellend; b. *Lösliches Stärkmehl* (VII, 557), das durch Iod blau wird, sich in kaltem und heissem Wasser löst, aus letzterer Lösung beim Erkalten nicht ausscheidet; c. *Dextrin*, das durch Iod nicht blau (aber purpurroth? Kr.) wird; d. *Eine Varietät des Dextrins*, Béchamp's *Amyline*, die sich entweder zugleich oder vor dem Zucker bildet und diesem häufig beigemengt bleibt von $[\alpha]j = 125°$ Rotationsvermögen rechts. Béchamp (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 458). Durch die Gegenwart von Béchamp's *Amyline* (oder dem β-Dextrin Jacquelain's) scheint auch Anthon's (*Dingl.* 151, 213; *Chem. Centr.* 1859, 291) Beobachtung erklärlich, dass durch 5- bis 7stündiges Kochen von Stärkmehl mit Wasser und 2 Proc. Vitriolöl eine Lösung erhalten wird, die sich mit Iod nicht färbt, durch Weingeist nicht gefällt wird, aber beim Verdunsten noch keine Krystalle liefert und nur zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ vergährt.

7. Nach Musculus spalten verdünnte Säuren und Diastas Stärkmehl in 2 At. Dextrin und 1 At. Rechtstraubenzucker, welches erstere durch verdünnte Säuren nur langsam, durch Diastas nicht weiter verändert wird. Hiergegen sprechen Guerin-Varry's Versuche (VII, 448), bei denen weit mehr Zucker erhalten wurde, als Musculus' Gleichung entspricht. Neubauer (*N. Br. Arch.* 72, 285) scheint vollständige Umwandlung des Stärkmehls in Zucker durch Diastas erreicht zu haben; die Ausbeute bei der Branntweinbrennerei setzt voraus, dass durch Malz 75 bis 80 Proc. vom Gewicht der Stärke an Zucker gebildet werden können, und endlich gibt Guerin-Varry (VII, 634) bestimmt an, Dextrin durch Diastas in Zucker verwandelt zu ha-

ben, was aber erst nach Abscheidung des Zuckers gelang. Diese und eigene Versuche lassen mir MUSCULUS' Ansicht unhaltbar erscheinen. KR.

Endlich deuten Beobachtungen von GENTELE (*Dingl.* 158, 427; *Chem. Centr.* 1861, 91) auf die Bildung noch eines anderen Zwischenproducts. Kocht man nach ihm Stärkmehl mit verdünnten Säuren, bis das Gemenge beim Erkalten klar bleibt, so zeigt tartersaures Kupferoxydkali Traubenzucker an, aber rothes Blutlaugensalz mit Kalihydrat versetzt nicht, welches doch durch Traubenzucker entfärbt wird.

Bei der freiwilligen Zersetzung von Stärkmehlkleister wird ausser anderen Producten ein Zucker erhalten, der nach SAUSSURE dem Traubenzucker ähnlich, nach DUBRUNFAUT Maltose ist. Setzt man Kleister, aus 1 Th. Stärkmehl und 12 Th. Wasser bereitet, 2 Jahre lang in einem flachen Gefässe der Luft aus und zieht die Masse mit kaltem Wasser aus, so bleiben unzersetztes Stärkmehl, holzartiges Stärkmehl (SAUSSURE's *Ligneux amylacé*) und wenig Harz zurück, während Amidin, Stärkmehlgummi und Zucker in Lösung gehen. Indem man das Filtrat verdunstet, den Rückstand in 1 Th. Wasser löst, 10 Th. Weingeist zusetzt, filtrirt, wieder verdunstet und den Rest des in Weingeist Unlöslichen abscheidet, wird eine weingeistige Lösung erhalten, aus der nach dem Verdunsten der Zucker krystallisirt. Dauert die freiwillige Zersetzung des Kleisters nur wenige Wochen, so ist ebenfalls Zucker, aber unkrystallisirbarer gebildet, bei zu weit gegangener Zersetzung verschwindet auch der krystallisirbare. Dieser krystallisirbare Zucker löst sich in 8 Th. Weingeist von 35° B. bei 25° und in 17 bis 20 Th. kochendem absolutem Weingeist. SAUSSURE (*Ann. Chim. Phys.* 11, 379).

4. Unter denselben Umständen wie Stärkmehl verwandelt sich Glycogen in Rechtstraubenzucker. Vergl. VII, 629. — 5. Ebenso werden Lichenin (VII, 570) und Paramylon (VII, 572) beim Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker übergeführt. In beiden Fällen ist das Rotationsvermögen des Zuckers nicht untersucht.

6. Aus Holzfaser bilden Vitriolöl (VII, 585), conc. Salzsäure (VII, 587) und conc. wässriges Chlorzink (VII, 589) Producte, welche beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung in Traubenzucker übergehen. — Auch bei der Zerlegung von holzschwefelsaurem Blei nach VII, 612, von Schiessbaumwolle durch Alkalien nach VII, 624 tritt Traubenzucker auf. Auch von diesem Zucker ist es zweifelhaft, ob er zum Rechtstraubenzucker zu rechnen. Derselbe liefert nach BÉCHAMP (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 502) beim Behandeln mit Weingeist zweierlei Krystalle, von denen die einen die Härte des Rohrzuckers besitzen, die anderen dem Rechtstraubenzucker gleichen.

Die Haut der Seidenraupe und diejenige Haut, welche beim Ausfliegen der Schmetterlinge in den Cocons bleibt, können eine mit Holzfaser isomere Substanz liefern, die in Traubenzucker übergeführt werden kann. Kocht man die Raupen mehrere Stunden mit conc. Salzsäure aus und wiederholt dieses 3 Mal mit dem Rückstande, wäscht diesen mit conc. Kalilauge, dann mit Wasser und trocknet bei 100 bis 110°, so wird eine weisse leichte, fast ganz stickstofffreie Substanz erhalten, die in Vitriolöl sich nach und nach zur farblosen, schleimigen Flüssigkeit zertheilt. Diese Lösung in kleinen Mengen in kochendes Wasser eingetragen und 1 bis 2 Stunden gekocht, liefert gährungsfähigen Zucker, im Verhalten gegen Kochsalz und tartersaures Kupferoxydkali gleich dem Rechtstraubenzucker. DE LUCA (*Compt. rend.* 53, 102).

7. Tunicin (VII, 627) wird durch Vitriolöl unter denselben Umständen wie Holzfaser in Rechtstraubenzucker und eine zweite Substanz zerlegt. Ueber die Zerlegung des Chitins vergl. bei den Glucosiden.

8. Maltose (Vergl. unten), Melizitose (VII, 732), Trehalose (VII, 732) und Mycose (VII, 734) werden durch Kochen mit verdünnten Säuren vollständig in Rechtstraubenzucker verwandelt.

B. Eine andere Klasse von Verbindungen liefert ausser Rechtstraubenzucker noch ein 2. Product bei ihrer Zerlegung. Entweder ist dieses 2. Product mit Rechtstraubenzucker isomer; so zerfallen durch verdünnte Säuren, durch Hefe und andere Körper Melitose (VII, 730) in Rechtstraubenzucker und Eukalin, Rohrzucker (VII, 689) in Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker. Vom Stärkmehl, Dextrin und Tunicin ist es zweifelhaft, ob sie zu dieser oder der vorigen Klasse gehören.

Oder das 2. Product gehört nicht zur Klasse der zuckerartigen Stoffe; in diesem Falle gehört die dasselbe und Rechtstraubenzucker liefernde Verbindung zu der Klasse der *Glucoside*.

Zu den *Glucosiden*, *Glucosamiden* oder *Saccharogenen* rechnet man nach LAURENT's Vorgange (*N. Ann. Chim. Phys.* 36, 330) alle Stoffe, die bei ihrer Zersetzung durch verdünnte Säuren einerseits Rechtstraubenzucker *oder* einen andern zuckerartigen Stoff, andererseits irgend ein beliebiges, nicht zu den Kohlehydraten gehörendes Product liefern. Gemeiniglich werden nur die in der Natur vorkommenden Verbindungen dieser Art, die *Bitterstoffe* mit diesem Namen bezeichnet. BERTHELOT's *Saccharide* (vergl. unten) schliessen ausserdem die künstlich dargestellten Verbindungen der Kohlehydrate (mit Säuren) ein und zerfallen dann, je nachdem sie bei der Spaltung Rechtstraubenzucker, Linksfruchtzucker, Lactose oder ähnliche Körper liefern, in Glucoside, Levuloside, Gallactoside u. s. w. Da aber in vielen Fällen über die Natur des Zuckerstoffs entscheidende Untersuchungen fehlen, so lässt sich BERTHELOT's Eintheilung nicht durchführen und soll hier die Eintheilung LAURENT's beibehalten werden. KR. Vergl. die Uebersicht über die Glucoside im Anhang zu den Kohlehydraten $C^{12}H^{12}O^{12}$.

C. Bei der Zerlegung des Dulcit's ($C^{12}H^{14}O^{12}$) durch Salpetersäure wird ausser anderen Producten ein Zucker, $C^{12}H^{12}O^{12}$, gebildet, der sich gegen Alkalien, tartersaures Kupferoxydkali, basisch-salpetersaures Wismuthoxyd und Indigo wie Rechtstraubenzucker verhält. CARLET (*Compt. rend.* 51, 137). — Ueber den bei der Oxydation von Mannit ($C^{12}H^{14}O^{12}$) mit Hülfe von Platinmohr entstehenden, vom Rechtstraubenzucker verschiedenen Zucker, GORUP-BESANEZ' *Mannitose*, vergl. beim Mannit.

D. *Aus Oxalsäurevinester*. Durch Zusammenbringen von Oxalsäurevinester mit Natriumamalgam bei niedriger Temperatur und Schütteln des Products mit Aether wird eine Lösung erhalten, aus der Zusatz von wenig Wasser eine schmierige Masse scheidet. Diese ist ein Gemenge von oxalsaurem Natron, einem 2. Natronsalz und von gährungsfähigem Zucker. LÖWIG (*J. pr. Chem.* 83, 133). Es ist bislang unentschieden, ob dieser Zucker zum Rechtstraubenzucker zu rechnen ist. KR.

E. *Aus Mannit oder Glycerin*. In wässrigen mässig conc. Lösungen von Mannit, Dulcit oder Glycerin erzeugt sich, wenn sie längere Zeit mit den Testikeln vom Menschen, Pferde, Hunde oder Hahn in Berührung bleiben, ein besonderer gährungsfähiger Zucker, dessen Bildung auch in einzelnen Fällen eintritt, wenn man statt der Testikel Albumin, Kässtoff, Fibrin, Leim oder Gewebe der Nieren oder Pankreas anwandte. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.*. 50, 369).

Fügt man zu der Lösung von Mannit oder Glycerin in 10 Th. Wasser soviel zerschnittene Testikel, das ihre Trockensubstanz $^1/_{20}$ vom Gewicht des Mannits beträgt, und lässt das Gemenge bei 10 bis 20° im offenen Kolben im zerstreuten Lichte stehen, so findet sich in der Flüssigkeit nach 1 Woche

bis 3 Monaten (ohne dass Fäulniss eintritt, oder eintreten darf, falls der Versuch gelingen soll) eine Substanz gebildet, die weinsteinsaures Kupferoxyd reducirt. Zu diesem Zeitpunkte von der Flüssigkeit durch Abgiessen und vollständiges Auswaschen der letzteren getrennt, dann aufs Neue unter denselben Umständen in Mannit- oder Glycerinlösung gebracht, erzeugt das Testikelgewebe in diesen in einigen Wochen reichliche Mengen Zucker. — Dieser Zucker bildet sich bald in äusserst geringen, bald in grösserer, bis $^1/_{10}$ vom Mannit oder Glycerin betragender Menge, und wird theilweis während der Operation weiter verändert. Er ist nicht aus der Substanz der Testikel gebildet, da diese grösstentheils unverändert wieder erhalten wird und an die Flüssigkeit hauptsächlich Salze und Eiweissstoffe abgibt, weniger als das Gewicht des Zuckers betragend. — Der Zucker ist wahrscheinlich linksdrehend. Er ist zerfliesslich, unkrystallisirbar und kann nicht vom Glycerin getrennt werden. Er verändert sich leicht beim Verdunsten seiner Lösungen, wird durch Alkalien gebräunt, durch Bierhefe leicht in Gährung versetzt und reducirt tartersaures Kupferoxydkali. Er ist sehr löslich in Wasser, Weingeist und Glycerin und wenig fällbar durch ammoniakalischen Bleizucker. Berthelot. Ueber Bildung von Zucker in den Muskeln und Lungen des Kalbsfötus vergl. VIII, 489.

Pectin, Pectinsäure und pectinige Säure gehen nach Chodnew beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker über, was Fremy bestreitet. Ebenso verhält sich Apiin nach Braconnot, nicht nach Planta u. Wallace. Bassorin (VII, 650) und Pflanzenschleim (VII, 652) liefern dabei Zucker, von dem es zweifelhaft, ob er hierher zu rechnen. — Irrthümlich wurden früher für Rechtstraubenzucker gehalten der durch Inversion von Rohrzucker gebildete Invertzucker (VII, 689), der aus Inulin entstehende Linksfruchtzucker (vergl. unten), Lactose (VII, 662), der aus Arabinsäure entstehende, wahrscheinlich mit Lactose identische Zucker und Maltose. Die Beobachtung Biot's (*Compt. rend.* 15, 619; 15, 710; 42, 351), welchem der von Jacquelain mit Oxalsäure (VII, 740), der von Peligot untersuchte und der Rechtstraubenzucker der Fabriken verschiedenes Molecularrotationsvermögen rechts ($[\alpha]j = 100{,}6°$; $61{,}5°$ und $51{,}4°$) zeigten, bleibt für die beiden letzten Producte vorläufig unerklärlich.

Darstellung. 1. *Aus dem Safte der Obstarten, besonders der Trauben.* Man kocht den Saft, schäumt ab, neutralisirt die freie Säure durch Kreide oder Marmor, engt auf die Hälfte ein, klärt durch Absitzenlassen und Abgiessen, oder noch mit Eiweiss, und verdunstet zum nicht zu dicken Syrup, aus dem der Traubenzucker nach mehreren Wochen anschiesst, worauf er durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt wird. Proust.

2. *Aus Honig.* Man vertheilt weissen körnigen Honig in $^1/_8$ kaltem starken Weingeist, der den leichter löslichen Linksfruchtzucker aufnimmt und den Traubenzucker grösstentheils ungelöst lässt, trennt nach einigen Stunden die Lösung vom Bodensatze, presst stark aus, zerreibt den Rückstand nochmals mit $^1/_{10}$ Weingeist, presst wieder und reinigt das Ungelöste durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren. Braconnot (*Bull. Pharm.* 3, 360). Aehnlich verfährt Proust, auch Cavezzali (*Scher. J.* 7, 714), Trommsdorff (*N. Tr.* 9, 1, 287). — 2. Siegle streicht körnigen Honig auf trockne poröse Backsteine, wo der braune flüssige Theil eingesogen wird und nach einigen Tagen ein weisser körniger Rückstand bleibt, der aus warmem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt wird (*J. pr. Chem.* 69, 148). Nach beiden Verfahren muss Rohrzucker beigemengt bleiben, wenn der Honig davon enthielt. Kr. Vergl. Clerget (*N. J. Pharm.* 16, 252).

3. *Aus Stärkmehl durch verdünnte Schwefelsäure.* Man kocht 1 Th. Stärkmehl mit 4 Th. Wasser und $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ vom Gewicht des Stärkmehls an Vitriolöl anfangs unter Umrühren und unter beständigem Ersatz des Wassers, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Weingeist gefällt wird, wozu um so längeres Kochen erforderlich ist, je weniger Vitriolöl man anwandte; bei obigem Verhältniss 6 bis 36 Stunden fortgesetztes. Den in Lösung befindlichen Traubenzucker gewinnt und reinigt man wie den aus Traubensaft. Kirchhoff. Bei fabrikmässiger Darstellung bewirkt man das Kochen durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in das in verschlossenen Fässern befindliche Gemenge. — Kocht man Stärkmehl mit Wasser und 2 Proc. Vitriolöl und verdunstet nach 5 bis 7 Stunden, zu welchem Zeitpunkte Weingeist die Lösung nicht mehr fällt, so wird ein nicht krystallisirbarer Syrup erhalten. Erst bei längerem Kochen geht alles Gelöste in Traubenzucker über, der aber theilweis weiter verändert wird, daher auch dann beim Verdunsten schwierig Krystalle erhalten werden. Anthon (*Dingl.* 151, 213). Hat man die Schwefelsäure durch Kalk neutralisirt, so setzt man vor dem Einkochen etwas Essigsäure zu, da überschüssiger Kalk aus dem Traubenzucker bittere Zersetzungsproducte erzeugt (*Polyt. Centr.* 1854, 252). Vergl. auch Payen (*Repert.* 77, 386). Ausbeute VII, 543,

4. *Aus Stärkmehl durch Kleber, Malz oder Diastase.* So wird vielleicht statt des Rechtstraubenzuckers Maltose erhalten. Vergl. unten. — Man vertheilt 2 Th. Stärkmehl, mit 4 Th. kaltem Wasser angerührt, in 20 Th. kochendem Wasser und digerirt diesen Kleister bei 50 bis 70° mit 1 Th. getrocknetem und gepulvertem Weizenkleber 8 Stunden lang. Aus dem durch Abdampfen erhaltenen Syrup zieht Weingeist, mit Rücklassung noch wenig veränderten Stärkmehls, den Zucker aus, der beim Abdampfen anschiesst. Kirchhoff.

Man vertheilt 100 Th. Stärkmehl in 400 Th. kaltem Wasser, giesst das Gemenge in 2000 Th. kochendes Wasser und fügt, wenn alles auf 65° abgekühlt ist, 2 Th. Diastase, in 20 Th. kaltem Wasser gelöst, hinzu. Die nach einigen Minuten dünnflüssig gewordene Masse erhält man $2^1/_2$ Stunden zwischen 60 und 65°, verdunstet sie möglichst rasch bei 60°, besser im Vacuum bis auf 34° B. und überlässt sie in flachen Gefässen einige Tage sich selbst. Indem man den bisweilen krystallischen Syrup mit Weingeist von 95 Proc. bei 75° Temp. behandelt, die bei Luftabschluss erkaltete Lösung filtrirt, das Filtrat durch Abdestilliren und Einengen zum Syrup bringt und diesen ins Vacuum stellt, werden Krystalle erhalten, die man durch Pressen, nochmaliges Behandeln mit Weingeist und Umkrystallisiren aus 4 Th. Wasser von 65° mit Hülfe von Thierkohle reinigt. Guerin-Varry. Statt der Diastase wendet man wohlfeiler die 18fache Menge Malz an. Guerin.

5. *Aus Leinwand.* — Vergl. VII, 741. Man fügt zu 12 Th. Leinwand (durch Behandeln mit Kalilauge, dann mit Wasser möglichst gereinigt und getrocknet, Vogel) sehr langsam 17 Th. Vitriolöl, so dass kein Erhitzen eintritt, knetet die Masse durcheinander, überlässt sie 24 Stunden sich selbst, löst sie in sehr viel Wasser, kocht 10 Stunden lang, sättigt die Säure durch kohlensauren Kalk, filtrirt, verdunstet und reinigt den nach einigen Tagen angeschossenen

Traubenzucker durch Umkrystallisiren. BRACONNOT. VOGEL wendet Schwefelsäure von 1,8 spec. Gew. an, die weniger schwärzt als Vitriolöl, und lässt 2 Tage stehen.

6. *Aus dem Harn der Harnruhrkranken.* Die durch Abdampfen des Harns erhaltenen Krystalle werden (vom Traubenzucker-Kochsalz gesondert) ausgepresst und durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist, CHEVREUL (*Ann. Chim.* 95, 319), oder durch Digeriren mit kaltem Weingeist und darauffolgendes Umkrystallisiren gereinigt. PROUT. Zusatz von Aether zur weingeistigen Lösung befördert das Krystallisiren. PELIGOT. HÜNEFELD. — Man verdunstet den Harn im Wasserbade zum Syrup, zieht mit Weingeist aus, fällt die Tinctur mit Bleiessig, leitet in das Filtrat Hydrothion und verdunstet nach Entfernung des Schwefelbleis, wo der Syrup mit der Zeit Krystalle absetzt. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 8, 560). — Häufig werden beim Verdunsten von diabetischem Harn nur Krystalle von Traubenzucker-Kochsalz erhalten. LEHMANN (VIII, 568).

Zum Nachweis von Zucker im Harn brauchbar. — Man vermischt 200 Cc. Harn mit 800 Cc. Weingeist, filtrirt nach dem Absitzen, fügt zur völlig klaren Flüssigkeit tropfenweise weingeistiges Kali bis zur schwach alkalischen Reaction und lässt 24 Stunden in der Kälte stehen. Man giesst vorsichtig ab, lässt alles Flüssige abtropfen und die Wände des Gefässes freiwillig austrocknen, wo sie sich mit einer Krystallrinde von Zuckerkali bedeckt finden. Diese löst man in wenig Wasser und erkennt den Traubenzucker durch die Bräunung mit Kalilauge, durch die Kupferprobe und die mit basisch-salpetersaurem Wismuth. E. BRÜCKE (*Wien. Acad. Ber.* 29, 346; *J. pr. Chem.* 74, 115). — Fällt man den Harn zuerst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig, endlich mit ammoniakalischem Bleizucker, so hält der letztere Niederschlag Zucker, aber auch der durch Bleiessig entstandene, obgleich Bleiessig reine Traubenzuckerlösung nicht fällt. Zerlegt man jeden der beiden Niederschläge nach dem Auspressen und Zerkleinern mit kalter wässriger Oxalsäure, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Natron, säuert mit etwas Essigsäure an und engt ein, so fällt Weingeist oxalsaures Natron, während der Traubenzucker gelöst bleibt und durch Zusatz von weingeistigem Kali wie oben gefällt und erkannt werden kann. Statt des kohlensauren Natrons dient auch kohlensaurer Kalk. BRÜCKE (*Wien. Acad. Ber.* 39, 10; *Chem. Centr.* 1860, 231).

Bestimmung des Traubenzuckers. — Nach BARRESWIL (*Arch. d'anatom.* 1846, 50; *J. Pharm.* 6, 361; *Berz. Jahresb.* 25, 556). Man erhitzt in einer Schale ein bestimmtes Maass wässriges tartersaures Kupferoxydkali mit Kalilauge versetzt zum Sieden und tropft die zuckerhaltende Flüssigkeit ein, bis sich die Kupferlösung unter Ausscheidung von rothem Kupferoxydul entfärbt hat. Durch einen vorher ausgeführten Versuch muss festgestellt sein, wieviel Traubenzucker das angewandte Maass Kupferlösung zu reduciren vermag. Die Kupferlösung bereitet BARRESWIL durch Auflösen von 400 Gramm kohlensaurem Natron, 500 Gr. Weinstein, 300 Gr. Kupfervitriol und 400 Gr. Kalihydrat in ½ Liter Wasser. — FEHLING (*Ann. Pharm.* 72, 106; 106, 75) mischt zu der Lösung von 160 Gr. neutralem tartersauren Kali (oder besser 192 Gr. tartersauren Natron-Kali) in wenig Wasser 600 bis 700 Cubicc. Natronlauge von 1,12 spec. Gew., dann die Lösung von 40 Gr. kryst. Kupfer-

vitriol in etwa 160 Cubicc. Wasser und verdünnt das Gemisch, bis es bei 15° 1154,4 Cubicc. beträgt. — 5 Milligr. trockner Traubenzucker vermögen 1 Cubicc. dieser Lösung zu reduciren. Die Lösung ist in verschlossenen, ganz gefüllten Gefässen vor Luft und Kohlensäure zu bewahren; sie darf beim Kochen für sich kein Kupferoxydul ausscheiden. Die zu prüfende Zuckerlösung wird am besten säurefrei angewendet. Vergl. ferner Kersting (*Ann. Pharm.* 70, 251), H. Schwarz (*Ann. Pharm.* 70, 54), Roser (*Ann. Pharm.* 74, 180), Donaldson (*J. Chim. méd.* 27, 641; *Lieb. Kopp Jahresb.* 1851, 647), Mulder (*Lieb. Kopp Jahresb.* 1850, 614), Neubauer (*N. Br. Arch.* 72, 276), Werther (*J. pr. Chem.* 74, 373), Löwenthal (*J. pr. Chem.* 77, 336), Schiff (*Ann. Pharm.* 104, 330 und 112, 368), Brücke (*Chem. Centr.* 1858, 705; 1860, 231), Buignet (*N. Ann. Chim. Phys* 61, 240), und die beim Milchzucker (VII, 665) angegebenen Quellen.

Auch aus dem Rotationsvermögen einer Lösung, falls sie keine andern optisch wirksamen Substanzen, oder nur noch Rohrzucker enthält, ergibt sich ihr Gehalt an Rechtstraubenzucker nach VII, 681. Oder man bestimmt, wie beim Rohrzucker (VII, 679), die Menge der bei der Gährung entweichenden Kohlensäure. Ueber Bestimmung von Zucker im diabetischen Harn mittelst Gährung vergl. auch Wicke (*Ann. Pharm.* 96, 87 u. 100), mit Hülfe der optischen Probe Biot (*Compt. rend.* 15, 633), Lespiau (*Compt. rend.* 26, 305); Robiquet (*Compt. rend.* 43, 920); Listing (*Ann. Pharm.* 96, 93 und 100), und VIII, 380.

Eigenschaften. Wasserfreier Rechtstraubenzucker wird aus Weingeist von 95 Proc., Dubrunfaut (*Compt. rend.* 23, 42), oder stärkerem, O. Schmidt, in Krystallen erhalten. Microscopische, scharf begränzte Nadeln, die bei 146° zur farblosen durchsichtigen Masse schmelzen. O. Schmidt. Häufig halten die Krystalle kleine Mengen gewässerten Traubenzucker beigemengt. Schmidt. Durch Erhitzen von 2fach-gewässertem Traubenzucker im Luftstrom bei 55 bis 60° wird er als weisses Pulver, durch Erhitzen auf 100° als geschmolzene, durchsichtige, amorphe Masse erhalten. — Schmeckt weniger süss als Rohrzucker, im festen Zustande zugleich mehlig. $2\frac{1}{2}$ Th. Prout, 2 Th. Dubrunfaut, süssen ebenso stark wie 1 Th. Rohrzucker. Vergl. auch gewässerten Traubenzucker (VII, 756).

Molecularrotationsvermögen rechts, wenig veränderlich zwischen 18 und 80° Temp., für $C^{12}H^{12}O^{12}$ $[\alpha]j = 53{,}2°$, Dubrunfaut, 57,44 Béchamp, 55,15 Pasteur (nach dessen Bestimmungen des Rotat vom Traubenzucker-Kochsalz), 57° O. Schmidt, 56° Berthelot; für $C^{12}H^{12}O^{12},2HO$ demnach $[\alpha]j = 48°$ Dubrunfaut, 52,03° Béchamp. Vergl. auch Biot (VII, 743). Gewässerter Traubenzucker (auch die aus absolutem Weingeist erhaltenen Krystalle des wasserfreien, O. Schmidt), oder der ohne Schmelzung entwässerte Traubenzucker zeigen in frisch bereiteter Lösung ein doppelt so grosses Molecularrotationsvermögen, das allmählich bis auf obige Zahl sinkt, dann constant bleibt, Dubrunfaut, Pasteur; aber wurde der Traubenzucker durch Schmelzen entwässert, so ist das Rotationsvermögen auch der frisch bereiteten Lösung jenem gleich, welches die Lösung der Krystalle nach längerem Stehen annimmt. Béchamp. Dubrunfaut. Den in frisch bereiteter Lösung enthaltenen Traubenzucker unterscheidet Dubrunfaut als Glucose *birotatoire*. Die Lösung der Krystalle in Holzgeist bewahrt ihr grösseres Rotationsvermögen länger als die wässrige Lösung, so dass es zu $[\alpha]j = 106{,}4°$ für $C^{12}H^{12}O^{12}$, oder

= 96° für $C^{12}H^{12}O^{12}$,2HO gefunden wird, die wässrige Lösung verliert es rasch, so dass man es um so näher diesen Zahlen findet, je kürzere Zeit zwischen Lösung und Beobachtung verstrich. Dubrunfaut. Die Abnahme des Rotationsvermögens erfolgt langsam bei 0°, E. O. Erdmann, bei gewöhnlicher Temperatur genügen 24 Stunden, bei Siedhitze einige Minuten, um sie zu vollenden. Dubrunfaut. Auch Zusatz von Säuren beschleunigt die Abnahme. E. O. Erdmann. — Dubrunfaut (*Compt. rend.* 23, 42; *N. Ann. Chim. Phys.* 18, 99. — *Compt. rend.* 42, 228 und 739); Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 95); E. O. Erdmann (*Lieb. Kopp* 1855, 671); Béchamp (*Compt. rend.* 42, 640 und 898). Das Schmelzen des Traubenzuckers bewirkt (abgesehen vom Verschwinden der Birotation) keine Verminderung seiner Rotationskraft. Ventzke (*J. pr. Chem.* 25, 78).

	Bei 110°.		Brunner. Mittel.	O. Schmidt. Mittel.
12 C	72	40,00	39,97	39,86
12 H	12	6,67	6,69	6,87
12 O	96	53,33	53,34	53,27
$C^{12}H^{12}O^{12}$	180	100,00	100,00	100,00

Schmidt untersuchte aus Honig, Salicin und Amygdalin erhaltenen Traubenzucker, der aus Weingeist von 97 Proc. krystallisirt war. Die Krystalle verloren nach dem Trocknen im Vacuum bei 110° etwa 1 Proc. an Gewicht, wegen geringer Beimengung von gewässertem Traubenzucker. Die Zusammensetzung des Rechtstraubenzucker's wurde durch Prout's und Saussure's Analysen des gewässerten Traubenzuckers festgestellt, die Formel leitete Liebig (*Ann. Pharm.* 9, 23) aus der Zersetzung des Traubenzuckers bei der Gährung ab. Abweichende Ansichten über die Formel: Brunner (*Ann. Pharm.* 14, 303; 31, 195); Blondeau de Carolles (*J. pr. Chem.* 33, 449).

Zersetzungen. 1. Bei 110° getrockneter Rechtstraubenzucker verliert beim *Erhitzen* auf 170° unter mehr oder weniger starker Färbung 2 At. Wasser und geht in Glucosan über, dem etwas unveränderter Traubenzucker und Caramel beigemengt bleiben. Gélis (*Compt. rend.* 51, 331). Er färbt sich, wenn er längere Zeit bei 150° im Schmelzen erhalten wird, braun und ist nach dem Erkalten hygroscopisch geworden. O. Schmidt. Zwischen 210 und 220° bläht er sich stärker als Rohrzucker auf, verliert mehr Wasser und liefert Caramel. Peligot. Die bei höherer Temperatur entstehenden Producte sind denjenigen ähnlich, welche aus Rohrzucker (VII, 683) erhalten werden, aber etwas leichter schmelzbar, leichter löslich in Wasser und weniger löslich in Weingeist. Aus dem Caramel des Traubenzuckers nimmt Weingeist kaum etwas auf; aus der wässrigen Lösung fällt absoluter Weingeist einen gemengten schwarzen Syrup, der an der Luft feucht wird und mit Baryt- oder Bleisalzen wechselnd zusammengesetzte Niederschläge gibt. Das Caramelin (VII, 727) des Traubenzuckers erscheint ebenfalls in 3 Zuständen und wird durch längere Berührung mit Wasser auch ohne Kochen gelöst. Gélis (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 386). — Erhitzt man Traubenzucker im verschlossenen Rohr, so wird neben anderen Stoffen eine Flüssigkeit erhalten, die an der Luft mit grosser Begierde Sauerstoff und Stickstoff aufnimmt. P. Thenard (*Compt. rend.* 52, 795).

2. Bläht sich im offenen Feuer mit Geruch nach gebranntem Zucker auf und *verbrennt* mit Flamme. — 3. Mit Platinschwamm gemengt, verhält sich Traubenzucker beim Ueberleiten von erhitztem

Sauerstoff wie Rohrzucker (VII, 686). Reiset u. Millon (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 258). Wässriger Traubenzucker verschluckt in Berührung mit Platinmohr kein Sauerstoffgas, aber erhitzt sich, wenn noch Kalilauge hinzugefügt wird und oxydirt sich zu Kohlensäure und Wasser. Döbereiner (*J. pr. Chem.* 29, 453). — Beim Erhitzen mit *Chromsäure* und Schwefelsäure oder mit *Braunstein* und Schwefelsäure wird Ameisensäure erhalten. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 44). Wässriger Traubenzucker verändert zweifach-chromsaures Kali beim Erhitzen nicht, auch verhindert Beimengung von Traubenzucker das Eintreten der Erscheinungen, die Rohrzuckerlösung in saurem chromsauren Kali hervorruft (VII, 687). Reich (*J. pr. Chem.* 43, 72). Vergl. auch Horsley (*J. pr. Chem.* 63, 320). — 1 Th. Traubenzucker mit 1 Th. Vitriolöl, 1 Th. Braunstein und 30 Th. Wasser destillirt, liefert ein Destillat, das die Reactionen des Aldehyds, aber auch den Geruch des verwandten Acroleïn's besitzt. Liebig (*Ann. Pharm.* 113, 16). Kochen mit Braunstein allein verändert wässrigen Traubenzucker nicht. Stürenberg (*Ann. Pharm.* 29, 291). Auch durch *übermangansaures Kali* wird er nicht verändert. Monier (*Compt. rend.* 46, 425). — Entzündet sich beim Zusammenreiben mit 6 Th. *Bleisuperoxyd*. Böttger. Setzt man zu einem kochenden dünnen Brei von *Bleisuperoxyd* und Wasser kleine Mengen Traubenzucker, so werden kohlensaures und ameisensaures Bleioxyd gebildet. $C^{12}H^{12}O^{12} + 16PbO^2 = 4C^2HO^3,PbO + 4PbO,CO^2 + 8PbO + 8HO$. Dabei tritt ein Augen und Nase reizender Körper auf. Stürenberg.

4. Verhält sich beim Erhitzen seiner *wässrigen* Lösung auf 100 bis 130° wie Milchzucker (VII, 661). Hoppe. — Die wässrige Lösung ändert bei 10monatlichem Stehen ihr Rotationsvermögen nicht. Maumené (*Compt. rend.* 39, 916). Die conc. wässrige Lösung, wenn sie im Kochsalzbade erhitzt wird, färbt sich gelb, aber verändert ihr Rotationsvermögen in 40 bis 80 Stunden kaum. Soubeiran (*N. J. Pharm.* 1, 92).

5. Seine wässrige Lösung mit 1 At. 2fach-kohlensaurem Kali, dann mit 1 At. *Iod* vermischt und erwärmt, bildet Iodoform. Millon (*Compt. rend.* 21, 828; *J. pr. Chem.* 37, 53). — 6. Durch *Chlor* wird Traubenzucker in eine braune oder schwarze Masse verwandelt, die Caramelin (VII, 698) hält. Maumené (*Compt. rend.* 30, 314). *Zweifach-Chlorzinn* wirkt auf Traubenzucker wie auf Rohrzucker. Maumené (*Compt. rend.* 39, 422).

7. Durch *rauchende Salpetersäure* wird Nitro-Traubenzucker gebildet. Flores Domonte u. Ménard (*Compt. rend.* 24, 89). — Durch Erhitzen mit gewöhnlicher oder mässig verdünnter Salpetersäure werden Zuckersäure, Heintz, und Kleesäure (aber keine Weinsteinsäure, Liebig) erhalten.

8. Beim Erhitzen von Traubenzucker mit syrupdicker wässriger *Phosphorsäure* auf 140° wird wenig eines Saccharids (VII, 749) erhalten. Berthelot. (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 81).

9. Löst sich beim Zusammenreiben mit kaltem *Vitriolöl* ohne Färbung, P. Boullay (*J. Pharm.* 16, 172), und bildet Traubenzucker-

Schwefelsäure. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 168). Verkohlt bei gelindem Erwärmen mit 4 Th. Vitriolöl unter Entweichen von Kohlenoxydgas und Kohlensäure. FILHOL (*N. J. Pharm.* 8, 100). — Beim Kochen von Traubenzucker mit verdünnter Schwefelsäure bräunt sich die Flüssigkeit und bildet (schneller, MALAGUTI, weniger schnell als bei Anwendung von Rohrzucker, BOUCHARDAT) einen Absatz von Ulmin und Ulminsäure, bei Luftzutritt wird auch Ameisensäure erzeugt. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 59, 417). Die Färbung tritt bei Traubenzucker aus Invertzucker rasch, langsamer mit dem aus Weinbeeren und mit dem aus Stärke erst nach 6 Stunden ein. BOUCHARDAT (*J. Pharm.* 21, 627). — 10. Durch langes Kochen mit *Salzsäure* verliert Traubenzucker seine Gährungsfähigkeit. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 117, 111). — 11. Zerfällt beim Erhitzen mit wässriger *Iodsäure* langsam in Kohlensäure und Wasser. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 37). — 12. Mit gleichviel *Arsensäure* und Wasser der Sonne ausgesetzt, wird Traubenzucker nach 3 bis 4 Tagen geröthet oder gebräunt. BÖTTGER (*N. Br. Arch.* 17, 185). — 13. Honig verhält sich gegen *Kleesäure* wie Rohrzucker. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 2, 338). — 14. Wässriger Traubenzucker verändert bei längerem Erhitzen mit *Essigsäure* im Kochsalzbade sein Rotationsvermögen nur sehr wenig. SOUBEIRAN.

15. Durch Erhitzen von Rechtstraubenzucker mit (organischen) Säuren werden unter Austritt von Wasser Verbindungen erhalten, der Klasse der *Saccharide* angehörend, in denen die Eigenschaften der Säure und des Zuckers aufgehoben sind, und die unter Aufnahme von Wasser wieder in die Säure und Rechtstraubenzucker zerfallen können. BERTHELOT.

BERTHELOT's Klasse der Saccharide begreift alle Verbindungen in sich, welche aus den eigentlichen Zuckerarten durch Säuren in obiger Weise entstehen. Ausser Rechtstraubenzucker können demnach noch Linksfruchtzucker, Maltose und Lactose (Inosin, Eucalyn, Sorbin) in Saccharide eintreten. Wird bei ihrer Darstellung statt des Rechtstraubenzuckers Rohrzucker oder Trehalose angewandt, so entstehen Verbindungen, die entweder mit den Rechtstraubenzucker-Sacchariden identisch sind (indem ihre Bildung unter Umständen erfolgt, unter denen Rohrzucker theilweis, Trehalose ganz in Rechtstraubenzucker übergeht), oder doch unter den bislang untersuchten Verhältnissen sich gleichartig verhalten. — Auch rechnet BERTHELOT Verbindungen des Stärkmehls, Dextrins, der Holzfaser u. a. hierher, wie z. B. Xyloïdin und Schiessbaumwolle. Er unterscheidet sodann als Unterabtheilungen der Saccharide die aus Rechtstraubenzucker entstehenden *Glucoside*, aus Linksfruchtzucker entstehenden *Levuloside*, aus Lactose entstehenden *Galactoside* und aus Inosin entstehenden *Inoside*. In wie weit die natürlich vorkommenden Bitterstoffe (LAURENT's Glucosamide) zu einer dieser Unterabtheilungen gerechnet werden müssen, vergl. unten.

Die Bildung der Saccharide erfolgt meistens nach längerer Berührung bei 100 bis 120°; bei einzelnen Zuckerarten, wie bei der Trehalose, kann man bis 180° erhitzen. Dabei wird nur ein Theil des Zuckers in die Verbindung übergeführt. — Sie sind unter ähnlichen Umständen, aber schwieriger wie die Fette in ihre Bestandtheile zerlegbar. Wasser verändert sie bei 100° kaum, bei höherer Temperatur würde der Zucker selbst zerstört werden. Verdünnte Säuren zerlegen sie bei längerem Kochen vollständig in die angewandte Säure und in gährungsfähigen Zucker, aber ein Theil des letzteren

erleidet leicht eine weitere Zersetzung in Glucinsäure und Humussubstanzen. Einzelne Saccharide zerfallen in Berührung mit Fermenten.

Die Saccharide sind den natürlichen Fetten ähnlich, entweder, wenn die Säure flüchtig ist, in Wasser löslich, oder wenn eine feste Fettsäure in dieselbe eintrat, in Wasser unlöslich. Die löslichen Saccharide schmecken ausserordentlich bitter, sie lenken den polarisirten Lichtstrahl in derselben Richtung wie der Zucker ab, von dem sie abstammen, sind sämmtlich nicht flüchtig, aber besitzen zum Theil einen eigenthümlichen, beim Erwärmen hervortretenden Geruch. BERTHELOT.

Die nachstehende Uebersicht der Saccharide des Rechtstraubenzuckers, der Glucoside BERTHELOT's, ist BERTHELOT's *Chimie organique fondée sur la synthése*, Paris 1860, 2, 271 entnommen. Sie enthält die allgemeinen Formeln für die Saccharide des Rechtstraubenzuckers sowohl wie der entsprechenden Zuckerarten, sei es, dass diese Saccharide bereits dargestellt sind, oder dass ihre Existenz als wahrscheinlich angenommen werden muss. Die Beispiele sind da, wo die entsprechende Verbindung des Rechtstraubenzuckers nicht bekannt ist, den Verbindungen des Milchzuckers, Stärkmehls u. a. oder den natürlich vorkommenden Glucosiden entnommen.

Die Saccharide des Rechtstraubenzuckers sind entweder *Mono-*, *Di-*, *Tri-* oder *Tetrasaccharide*, je nachdem sie sich von 1, 2, 3 oder 4 At. Rechtstraubenzucker (oder nach BERTHELOT von ebensoviel Atomen Glucosan, $C^{12}H^{10}O^{10}$) ableiten. Jede dieser Abtheilungen zerfällt wieder in verschiedene Ordnungen, je nachdem der in ihnen enthaltene Traubenzucker mit 1, 2 oder mehreren Atomen Säure verbunden ist, und in verschiedenen Unterordnungen, je nachdem 1, 2 oder mehrere Doppelatome Wasser bei ihrer Bildung ausgeschieden wurden.

S bedeutet 1 At. Rechtstraubenzucker nach Abzug von 2 At. Wasser, oder 1 At. Glucosan; in den Fällen, wo die Verbindung des Rechtstraubenzuckers nicht bekannt ist, 1 At. des entsprechenden Kohlehydrats. — A bedeutet 1 At. einer einbasischen, B 1 At. einer zweibasischen Säure, H ein Atom Wasser.

a. *Monosaccharide.* — α. *Erster Ordnung.* $S + A - 2H$. Durch Vereinigung von 1 At. Glucosan mit 1 At. Säure unter Austritt von 2 At. Wasser gebildet. Hierher gehörende Verbindungen sind zur Zeit noch nicht dargestellt, eine entsprechende Verbindung des Stärkmehls ist das Xyloïdin nach PELOUZE's Formel (VII, 561). $C^{12}H^{9}O^{9},NO^{5} = C^{12}H^{10}O^{10} + NO^{5},HO - 2HO$.

β. *Zweiter Ordnung.* $S + 2A - 4H$. Hierher gehören Distearinglucose, Dibutyringlucose und Dibenzoïnglucose; ferner die aus der zweibasischen Tartersäure nach $S + 2B - 4H$ gebildete Glucoditartersäure (VII, 695).

γ. *Dritter Ordnung.* $S + 3A - 6H$. Bislang nicht dargestellt. STRECKER's Formel als richtig vorausgesetzt, würde Galläpfelgerbsäure als Beispiel eines natürlich vorkommenden Glucosids hierhergehören. $C^{54}H^{22}O^{34} = C^{12}H^{10}O^{10} + 3C^{14}H^{6}O^{10}$ (Gallussäure) — 6HO.

δ. *Vierter Ordnung.* Die aus einbasischen Säuren nach $S + 4A - 8H$ gebildeten Saccharide sind nicht bekannt, dagegen gehört die aus der 2basischen Tartersäure nach $S + 4B - 8H$ gebildete Glucotetratartersäure hierher und von Verbindungen des (supponirten) Gallactosans (Milchzucker — $HO = C^{12}H^{10}O^{10}$) die *Acide galactosotetratartrique.* Vergl. VII, 663. [Daselbst ist 2 Mal statt 3HO zu lesen: 5HO, und ebenso statt 7HO zu lesen: 11HO. Leitet man nach BERTHELOT die beiden dort erwähnten Verbindungen vom Gallactosan ab, so werden die Formeln: a. für *Acide gallactosotetratartrique*, $C^{44}H^{30}O^{54} = C^{12}H^{10}O^{10} + 4C^{8}H^{6}O^{12} - 4HO$; — b. für *Acide trigalacto-tetratartrique*, $C^{68}H^{46}O^{70} = 3C^{12}H^{10}O^{10} + 4C^{8}H^{6}O^{12} - 8HO$].

ε. *Fünfter Ordnung.* $S + 5A - 10H$. Bislang nicht dargestellt.

ζ. *Sechster Ordnung.* $S + 6A - 12H$. Hexacetglucose $C^{36}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{10}O^{10} + 6C^{4}H^{4}O^{4} - 12HO$. Auch die nach $S + 6B' - 2H$ durch die drei-

basische Citronensäure gebildete Glucohexacitronensäure ($C^{84}H^{56}O^{92} = C^{12}H^{10}O^{10} + 5C^{12}H^{8}O^{14} - 2HO$) gehört hierher.

Die in dieselben Ordnungen zerfallenden *Disaccharide* sind bislang nicht dargestellt. Den *Trisacchariden* der *ersten Ordnung*, die nach 3S + A — 4H gebildet sein würden, entspricht vielleicht das Jalappin [$C^{68}H^{56}O^{32} = 3C^{12}H^{10}O^{10} + C^{32}H^{30}O^{6}$ (Jalappinolsäure) — 4HO] und das Convolvulin [$C^{62}H^{50}O^{32} = 3C^{12}H^{10}O^{10} + C^{26}H^{24}O^{6}$ (Convolvulinolsäure) — 4HO]. Von Trisacchariden *vierter Ordnung* ist die *Acide trigalactosotétratartrique* (VII, 663 und 750) bekannt. Zu den *Tetrasacchariden* 4S + B — 2H rechnet BERTHELOT die Traubenzucker-Schwefelsäure.

16. Leitet man Ammoniakgas über krystallisirten Rechtstraubenzucker, der im Wasserbade oder auf 110° erhitzt ist, so wird es lebhaft verschluckt, indem Wasser übergeht, das kohlensaures Ammoniak gelöst hält, und ein brauner geschmackloser stickstoffhaltiger Rückstand bleibt. P. THENARD (*Par. Soc. Bull.* 1861, 40; Ausz. *Compt. rend.* 52, 444; *Chim. pure* 3, 207).

Der Rückstand zerfällt beim Uebergiessen mit 20 Th. Weingeist von 38° in einen unlöslichen braunen Rückstand und in eine Lösung. Ersterer hält nach dem Waschen mit Weingeist von 40° und dem Trocknen im Vacuum 52,28 Proc C, 6,38 H, 9,94 N und 31,40 O, nach THENARD der Formel $C^{24}H^{18}N^{2}O^{11}$ (Rechnung 51,79 Proc. C, 6,47 H, 10,06 N und 31,68 O) entsprechend. Er entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak, beim Erhitzen mit Kalilauge und Barythydrat auf 120° wenig, einem kleinen Theil seines Stickstoffgehalts entsprechend, und bildet zugleich eine stickstoffhaltige Humussubstanz. Er löst sich in Wasser, wässrigen Säuren und Alkalien, gibt mit Platin- und Quecksilbersalzen rasch veränderliche Niederschläge und reducirt ammoniakalische Kupfersalze. P. THENARD.

17. Traubenzucker zerlegt sich bei längerer Berührung mit wässrigen *Alkalien*, *alkalischen Erden* und einigen *Metalloxyden* und bildet Glucinsäure. PELIGOT. Erhitzt man Traubenzucker mit *Kalilauge*, so färbt sich die Lösung dunkelbraun, entwickelt Geruch nach Caramel, LOWITZ, HELLER, und hält ausser Glucinsäure PELIGOT's Melassinsäure.

Lässt man die alkalische Lösung des Kalks in wässrigem Traubenzucker einige Zeit stehen, so verliert sie die alkalische Reaction und die Fällbarkeit durch Kohlensäure. Wird durch Oxalsäure der Kalk entfernt, so bleibt eine saure, nicht gährungsfähige Flüssigkeit, die Glucinsäure neben unverändertem Zucker hält. PELIGOT. Bei Luftabschluss und Mittelwärme wird durch Kalk aus wässrigem Traubenzucker in 14 Tagen nur wenig Glucinsäure gebildet. BERZELIUS (*Jahresb.* 18, 279). In Lösungen, die kohlensaure Alkalien halten, verschwindet Traubenzucker an der Luft um so rascher, je verdünnter sie sind. BARRESWIL (*N. J. Pharm.* 17, 121; *J. pr. Chem.* 50, 140).

Wie durch Erhitzen mit Kalilauge wird Traubenzucker auch durch Erhitzen mit kohlensauren Alkalien und Ammoniak, nicht aber mit zweifach-kohlensauren Alkalien gebräunt. COTTEREAU (*J. Chim. méd.* 32, 39). Es verschwindet beim Erhitzen mit Kalilauge die alkalische Reaction vollständig, wenn genug Traubenzucker, HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 29, 37), wenn auf 1 At. Alkali 1 At. Traubenzucker vorhanden ist. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 32, 249). Dabei wird keine Ameisensäure gebildet. MATHEY (*N. Br. Arch.* 72, 289).

Beim Kochen von Traubenzucker mit Barytwasser bei Luftabschluss wird farbloses, acetonhaltiges Destillat erhalten; die anfangs weingelbe Lösung färbt sich beim Kochen dunkelbraun, hält eine braune Substanz, glucinsauren Baryt und ein Barytsalz gelöst, welches beim Destilliren mit Schwefelsäure Essig-Ameisensäure ($C^{6}H^{4}O^{6}$,2HO) übergehen lässt. KAWALIER (*Wien. Acad. Ber.* 30, 159; *J. pr. Chem.* 74, 28; *Chem. Gaz* 1858, 421). —

Fügt man zu Traubenzucker, der im Wasserbade geschmolzen erhalten wird, heiss gesättigtes Barytwasser (Kali- oder Natronlauge), so wird unter heftiger Einwirkung, Entwicklung von Wärme und Wasserdampf die Masse gebräunt, hält aber noch hauptsächlich Glucinsäure. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sie sich schwarz, worauf Salzsäure schwarze, in Weingeist leicht lösliche Flocken von *Melassinsäure* fällt, die 61,9 Proc. C, 5,35 H und 32,75 O halten. Peligot. Peligot's Vermuthung, dass diese Säure $C^{24}H^{10}O^{10}$ (Rechnung 61,54 C, 4,27 H) und mit Svanberg's Japonsäure aus Catechou (*Pogg.* 39, 161) identisch sei, stimmt nicht mit der Analyse überein. Kr. Ausserdem wird noch ein nicht flüchtiger Körper gebildet, der Silbersalze leicht reducirt. Peligot.

18. Beim Destilliren eines dicken Syrups von Traubenzucker mit Kalk wird ein Oel erhalten, das bei gebrochener Destillation Metaceton und Phoron (VI, 694) liefert. Lies-Bodart (*Compt. rend.* 43, 394; *Ann. Pharm.* 100, 354).

19. Erhitzt man wässrigen Traubenzucker mit *salpetersaurem Baryt* auf 180° im geschmolzenen Rohr 48 Stunden, so wird ein fester, brauner, in Wasser unlöslicher Körper erhalten, der wenig Stickstoff hält, während eine saure farblose Lösung bleibt, die sich an der Luft rasch färbt, weder Ammoniak noch Salpetersäure hält, aber beim Schmelzen mit Barythydrat bei Rothgluth viel Ammoniak entwickelt. P. Thénard (*Compt. rend.* 52, 795; *Par. Soc. Bull.* 1861, 61).

20. Beim Erhitzen mit wässrigem kohlensauren Natron und *basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd* erzeugt wässriger Traubenzucker schwarzbraune Färbung der Flüssigkeit und graubraune des Niederschlages. Böttger (*Jahrb. pr. Pharm* 22, 19) Hierdurch lässt sich Traubenzucker im Rohrzucker und im Harn erkennen. Böttger (*J. pr. Chem.* 70, 432; *N. J. Pharm.* 32, 371).

21. Beim Abdampfen mit Wasser und überschüssigem *Bleioxyd* erleidet krystallisirter Traubenzucker einen Gewichtsverlust von 11,14 Proc. (10,4 Proc. Guerin-Varry), doch ist der Rückstand braun und riecht nach gebranntem Zucker. Berzelius. Das Gemenge von krystallisirtem Traubenzucker und Bleioxyd verliert bei 110° 28 Proc. an Gewicht, indem der Zucker in Melassinsäure übergeht. Peligot.

22. *Schwefelsaures* und *salzsaures Eisenoxyd* werden durch Kochen mit wässrigem Traubenzucker zu Oxydul reducirt. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 44). — *Eisenoxydhydrat* wird in der Kälte, mehr noch beim Kochen reducirt. Kuhlmann (*Compt. rend.* 49, 257). Ein wässriges Gemenge von 6 Th. Weinsteinsäure, 240 Th. krystallisirter Soda und 5 bis 6 Th. krystallisirtem Eisenchlorid nach dem Aufkochen und Filtriren heiss mit Traubenzucker versetzt, färbt sich beim Sieden dunkler und scheidet eisenoxydulhaltigen Niederschlag ab. Löwenthal (*J. pr. Chem.* 73, 71). — 23. Die mit etwas geschmolzenem Aetzkali und mit *salpetersaurem Kobaltoxydul* vermischte concentrirte Traubenzuckerlösung bleibt beim Kochen klar, oder sondert bei grosser Concentration schmutzig hellbraunen Niederschlag ab. Reich. Gehalt an Traubenzucker in Rohrzuckerlösung verhindert das Entstehen des violettblauen Niederschlages, den Rohrzuckerlösung mit Kali und Kobaltlösung erzeugt. Reich (*J. pr. Chem.* 43, 72).

24. Mit frischgefälltem *Kupferoxydhydrat* in der Kälte zusammengebracht, entwickelt Honig Kohlensäure und scheidet Kupferoxydul aus, dem durch kohlensaures Natron Humus entzogen werden kann. Dieselbe Zersetzung erfolgt rascher beim Erhitzen, ohne dass dabei Metall ausgeschieden wird. Busch (*Ann. Pharm.* 4, 57). Traubenzucker verhält sich beim Kochen mit Kupferoxydhydrat und etwas Kalilauge dem Rohrzucker ähnlich, doch erfolgt die Reduction rascher. Pohl (*J. pr. Chem.* 63, 361). — Der mit gleichviel *Kupfervitriol* versetzte conc. wässrige Traubenzucker zeigt beim Erwärmen smaragdgrüne Färbung, Abscheidung von metallischem Kupfer, endlich braune Färbung der überstehenden Flüssigkeit. Pohl (*J. pr. Chem.* 63, 361). Honig reducirt aus schwefelsaurem und *salpetersaurem Kupferoxyd* in der Wärme Metall, aus *salzsaurem Kupferoxyd* Halb-Chlorkupfer. Buchner (*Repert.* 2, 1). — Die wässrige Lösung von Traubenzucker mit *Kalilauge*, dann mit *Kupfervitriol* versetzt, löst das anfangs ausgeschiedene Kupferoxydhydrat mit tief blauer Farbe und scheidet bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, augenblicklich beim Erwärmen Kupferoxydul aus. So lässt sich noch $^1/_{100000}$ Traubenzucker durch den entstehenden Niederschlag, $^1/_{1000000}$ an der röthlichen Färbung erkennen und von Rohrzucker, Stärke und Gummi unterscheiden. Trommer (*Ann. Pharm.* 39, 361). Vergl. Guibourt (*N. J. Pharm.* 13, 263). Bei der Reduction wird Kohlensäure (bei Ueberschuss von Zucker auch Ameisensäure), und eine besondere, der Humussäure verwandte Säure gebildet, die an Alkali gebunden bleibt. Mathey (*N. Br. Arch.* 72, 289). Aus der mit genügender Weinsteinsäure, dann mit Kali versetzten Kupfervitriollösung, dem *tartersauren Kupferoxydkali* dieses Handb., scheidet 1 At. Traubenzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) unter denselben Verhältnissen 5 At. Oxydul, durch Reduction von 10 At. Kupferoxyd entstanden. Vergl. VII, 745.

Honig mit einer gesättigten Lösung von Grünspan in Essig in Berührung bewirkt in der Kälte nach 12 Stunden beginnende und mehrere Tage andauernde Entwicklung von Kohlensäure und (im Dunkeln oder im Sonnenlicht) Ausscheidung von metallischem Kupfer, das etwas Oxydul hält. Beim Kochen mit Honig wird das essigsaure Kupferoxyd nur zu Oxydul reducirt, das sich grösstentheils mit Moder gemengt niederschlägt. Auch wenn durch längeres Kochen alle Essigsäure verflüchtigt ist, bleibt etwas Oxydul gelöst, also wohl mit Hülfe einer nicht flüchtigen Säure, die Humussäure zu sein scheint und sich auch im alten Oxymel aëruginis findet. Busch. Nach Buchner fällt Honig essigsaures Kupferoxyd nur bei Einwirkung des Lichtes oder beim Kochen. Vergl. auch Vogel (*Schw.* 5, 80), Baumann (*N. Br. Arch.* 37, 47).

25. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* wird bei 100° durch wässrigen Traubenzucker nicht verändert. Baumann. — 26. Aus wässrigem *salpetersauren Silberoxyd* reducirt Traubenzucker beim Kochen Metall als schwarzen Niederschlag, aus wässrigem salpetersauren Silberoxydammoniak als schmutzig grauen Niederschlag. Baumann. Ammoniakalischer Traubenzucker reducirt aus wässrigen Silbersalzen in der Kälte und Wärme einen Metallspiegel. Liebig. Auch bei 14tägigem Stehen der gemischten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Traubenzucker wird Metall ausgeschieden, Schwertfeger (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 292). Die mit kohlensaurem Natron oder

Kalilauge vermischte Traubenzuckerlösung reducirt Chlorsilber beim Erhitzen zu Metall, sie reducirt kohlensaures Silberoxyd schon bei 66 bis 70°. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 109, 68). Beim Erwärmen von Traubenzucker mit Silberoxyd und Kalilauge wird Oxalsäure gebildet. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 113, 12). — 26. Wird durch Kochen mit wässrigem *2fach-Chlorplatin* nicht verändert. BAUMANN.

27. Vermischt man traubenzuckerhaltige Lösungen mit *Indig* oder Indiglösung, kocht und tropft kohlensaures Natron ein, so entfärbt sich die Flüssigkeit, indem das Indigblau in Indigweiss verwandelt wird. E. MULDER (*N. Br. Arch.* 95, 268).

28. Die wässrige Lösung von 1 Th. *rothem Blutlaugensalz* mit 1/2 Th. Kalihydrat versetzt und auf 60 bis 80° erhitzt, entfärbt sich beim Eintropfen von wässrigem Traubenzucker. So verhält sich auch Invertzucker, während Rohrzucker und durch Rösten dargestelltes Dextrin, letzteres nach kurzem Kochen mit Säuren, die Lösung nicht entfärben. Die Entfärbung tritt so lange ein, bis 100 Cc. einer Lösung, die 10,98 Gr. rothes Blutlaugensalz und 5 1/2 Gr. Kalihydrat enthält, zu dem aus 1 Gr. Rohrzucker gebildeten Invertzucker verbraucht sind. GENTELE (*Dingl.* 152, 68; *Chem. Centr.* 1859, 504; *Lieb. Kopp* 1859, 698). Dieses Verhalten benutzt GENTELE zur Bestimmung von Traubenzucker und Invertzucker. Vergl. a. a. O.; ferner STAMMER's Einwendungen (*Dingl.* 158, 40; *Chem. Centr.* 1860, 870) und GENTELE's Entgegnung (*Dingl.* 158, 427; *Chem. Centr.* 1861, 91). Vergl. ferner VII, 741.

29. Rechtstraubenzucker ist der *Weingährung* (VII, 700) fähig. — Er geht dabei nicht erst in einen anderen Zucker, namentlich nicht in Linksfruchtzucker über, denn die Lösung zeigt zu allen Perioden der Gährung ein ihrem Traubenzuckergehalt proportionales Rotationsvermögen nach rechts und liefert beim Verdunsten Traubenzuckerkrystalle. VENTZKE (*J. pr. Chem.* 25, 78). MITSCHERLICH (*Pogg.* 59, 94); *N. J. Pharm.* 4, 216). DUBRUNFANT (*N. Ann. Chim. Phys.* 21, 171). — 30. Bei der *Milchsäuregährung* (VII, 710) des Rechtstraubenzuckers nimmt das Rotationsvermögen der Lösung stetig und um so viel ab, als der zur Zeit gebildeten Säure entspricht. DUBRUNFAUT (*N. Ann. Chim. Phys.* 21, 175). — *Erythrozym* wirkt auf Traubenzucker wie auf Rohrzucker. SCHUNCK (*J. pr. Chem.* 63, 222). Vergl. VII, 702.

In Berührung mit Kreide und Käs (Leim oder anderen stickstoffhaltigen thierischen Substanzen) bei 40° Wochen oder Monate sich selbst überlassen, kann wässrige Traubenzuckerlösung eine (nach BERTHELOT) von der eigentlichen, unter dem Einflusse von Hefe eintretenden Gährung verschiedene Zersetzung erleiden, bei welcher sowohl die stickstoffhaltige Substanz wie der Zucker zersetzt werden, Stickgas, Kohlensäure und Wasserstoff entweichen, während Weingeist, milchsaurer und buttersaurer Kalk entstehen. Dabei entsteht nur dann Hefe, wenn die Luft Zutritt hat; es treten in anderen Fällen der Hefe ähnliche Zellen bei Luftzutritt auf, ohne dass Weingeist entsteht, so dass unter diesen besonderen Verhältnissen Hefe und Weingeist von einander unabhängig sind. Die Kreide ist durch viele andere kohlensaure Salze ersetzbar. — 50 Gr. Traubenzucker, 800 Gr. Wasser, 50 Gr. Kreide und 20 Gr. Käs bei Mittelwärme hingestellt, bildeten anfangs milchsauren Kalk, der nach 5 Monaten verschwunden war, während die Flüssigkeit buttersauren Kalk und 2 Proc. vom Traubenzucker an Weingeist hielt. Dabei wurde kein Mannit gebildet. Nach Zusatz von fettem Oel oder Terpenthinöl

wurde ebenfalls Weingeist, aber kein milchsaurer Kalk gebildet, Zusatz von Schwefelkohlenstoff hinderte die Zerstörung des Zuckers. — In einem Gemenge von 1 Th. Traubenzucker, 10 Th. Wasser, 1/5 Käs und 1 Th. *Magnesia alba* war nach 5 Monaten Weingeist, milchsaures und wenig buttersaures Salz gebildet unter völliger Zerstörung des Zuckers. Die Bildung der Hefe blieb hier und in einigen der folgenden Fälle zweifelhaft. Dieselben Producte entstanden, wenn statt der Magnesia gleichviel kohlensaurer Baryt angewandt wurde; Weingeist wurde mit dem kohlensauren Salze von Zink, Mangan, Eisen, Nickel und Blei, mit Braunstein, Zinkoxyd, Kupferoxyd, mit metallischem Eisen und Zink statt der Magnesia erhalten, kein Weingeist mit Bleioxyd und kohlensaurem Kupferoxyd. Kohlensaure Alkalien, borsaures, phosphorsaures oder unterschwefligsaures Natron in gleicher Menge zugesetzt, hinderten die Bildung von Weingeist nicht, mit Aetznatron wurde der Zucker zerstört, ohne Weingeist zu liefern, mit schwefligsaurem Natron oder Kalk blieb er unverändert. Als kohlensaures Ammoniak die Magnesia ersetzte, bildete sich Weingeist und eine besondere Säure, deren zerfliessliches Kalksalz bei 110° 36,6 Proc. Kohle, 5,2 Wasserstoff und 18,9 Kalk hielt, etwa der Formel $C^{18}H^{14}Ca^{2}O^{16}$ entsprechend. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 351). Vergl. auch VII, 713.

31. Versetzt man wässrige Lösung von Ochsengalle allmählich mit Vitriolöl, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, dann mit wenig Traubenzuckerlösung, so nimmt die Flüssigkeit eine violettrothe Farbe an, der des übermangansauren Kalis ähnlich. So wirken auch Rohrzucker und Stärkmehl, PETTENKOFER (*Ann. Pharm.* 52, 90). Nach PETTENKOFER zum Nachweis von Zucker im Harn brauchbar, im Blut nach Entfernung des Albumins durch Kochen mit Weingeist. — Viele andere Proteïnsubstanzen, ferner Oelfett, Mandelöl und viele andere Oele verhalten sich der Galle ähnlich. M. S. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 71, 266). Der Extractivstoff des gesunden Harns statt des Zuckers angewandt, erzeugt dieselbe Färbung, die auch zuweilen mit Galle, Vitriolöl und wenig Wasser allein erhalten wird. VAN DEN BROEK (*J. pr. Chem.* 39, 362). Ueber die angebliche Fettbildung aus Zucker durch Galle vergl. VIII, 58; MECKEL (*Ann. Pharm.* 59, 74; *J. pr. Chem.* 40, 118); SCHIEL (*Ann. Pharm.* 58, 96); HERZOG (*N. Br. Arch.* 47, 149). — Ueber Zersetzung von Traubenzucker durch Speichel (VIII, 23), Darmsaft (VIII, 92), Pankreassaft (VIII, 59) und bei der Verdauung (VIII, 580) vergl. a. a. O.

Verbindungen. Mit Wasser. — Geschmolzener Traubenzucker zerfliesst an der Luft zuerst durch Anziehen von (7,9 Proc., GUÉRIN-VARRY) Wasser, und gesteht, sobald seine Menge zur Bildung der Krystalle hinreichend ist, zu einer krystallisch körnigen Masse. GEHLEN. MITSCHERLICH. Der ohne Schmelzung entwässerte Traubenzucker zieht an der Luft kein Wasser an. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 42, 900). — Die aus Weingeist erhaltenen Krystalle des wasserfreien Traubenzuckers in wenig Wasser gelöst und über Vitriolöl verdunstet, haben nur 3,1 Proc. ihres Gewichts an Wasser aufgenommen. Also scheint wasserfreier Traubenzucker einige Zeit in wässriger Lösung bestehen zu können. O. SCHMIDT. Die bis zum dünnen Syrup abgedampfte wässrige Lösung gesteht nach einigen Tagen zu einer körnigen Masse, die zu einem dicken Syrup abgedampfte bleibt wegen Wassermangels flüssig, bis sie aus der Luft mehr Wasser aufgenommen hat.

a. *Einfach-gewässerter Traubenzucker.* ANTHON's *hart krystallisirter Traubenzucker.* — Wird fabrikmässig mit Hülfe eines geheim gehaltenen Verfahrens dargestellt. Ist im krystallisirten

lufttrocknen Zustande $C^{12}H^{12}O^{12},HO$, verliert bei 31° neben Vitriolöl nicht an Gewicht. ANTHON (*Dingl.* 151, 213; *Chem. Centr.* 1859, 289).

b. *Zweifach-gewässerter Traubenzucker. Krystallisirter Traubenzucker.* — Wird meistens in weissen, undurchsichtigen, körnigen halbkugeligen oder blumenkohlartigen Massen mit einzelnen glänzenden Flächen erhalten. Die Krystalle lassen sich unter der Loupe als 6-seitige Tafeln erkennen, deren Seitenflächen sich unter Winkeln von nahezu 120° schneiden. Nicht linsenartig in der Mitte verdickt, weniger hart, zerbrechlicher und weniger häufig, als die ähnlichen Krystalle der Lactose, isolirt und gut ausgebildet. PASTEUR (*Compt. rend.* 42. 349). — MITSCHERLICH erhielt ein Mal bis zu 1/2 Millim. lange, durchsichtige, gut ausgebildete Krystalle (ob 2fach-gewässert?), die doppelte Strahlenbrechung zeigten. BIOT (*Compt. rend.* 23, 909). — Kracht zwischen den Zähnen. Zerbrechlich. Spec. Gew. 1,3861. GUERIN.

Erweicht bei 60°, mehr noch bei 65° unter Verlust von etwas Wasser, wird bei 70° teigig, zerfliesst bei 90 bis 100° zum dünnen Syrup und verliert im Ganzen 9,8 Proc. Wasser. GUERIN-VARRY. Schmilzt zwischen 70 und 80°, wenn im Vacuum getrocknet zwischen 90 und 100°, BÉCHAMP, bei 86°, O. SCHMIDT, verliert 9 bis 9,1 Proc. Wasser (2 At., Rechnung = 9,09 Proc. HO). PELIGOT. Im trocknen Luftstrom verliert er unter 50° nur hygroskopisches Wasser, aber zwischen 55 und 60° einen Theil des Krystallwassers und kann, wenn er einige Stunden bei dieser Temperatur erhalten war, auf 80 bis 100° ohne zu schmelzen erhitzt werden. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 42, 898).

	Krystalle.		SAUSSURE. Aus Trauben.	PROUT. Aus Honig.	GUERIN. Aus Stärke.
12 C	72	36,36	36,71	36,36	36,30
14 H	14	7,07	6,78	7,07	7,20
14 O	112	56,57	56,51	56,57	56,50
$C^{12}H^{12}O^{12},2HO$	198	100,00	100,00	100,00	100,00

Auch viele andere Chemiker analysirten 2fach-gewässerten Traubenzucker.

c. *Wässrige Lösung.* — Amorpher geschmolzener Traubenzucker löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen. BÉCHAMP. — Die concentrirte Lösung zeigt nicht das Federn und Fadenziehen des Rohrzuckersyrups. Krystallisirter Traubenzucker löst sich beim Uebergiessen mit Wasser anfangs rasch, später langsamer, so dass die Dichte der Lösung erst nach mehrtägigem Stehen und öfterem Schütteln constant wird. Die gesättigte Lösung hält 44,96 Proc. wasserfreien Traubenzucker und zeigt bei 15° 1,206, bei 17,5° 1,2055 spec. Gew. Schüttelt man gepulverten Traubenzucker mit ungenügenden Wassermengen, so ist das spec. Gewicht der Lösung nach 36 Stunden = 1,201, nach 50 Stunden = 1,202, nach 74 Stunden 1,205, nach 98 Stunden = 1,206 geworden und bleibt so. Also löst sich bei 15° 1 Th. wasserfreier Traubenzucker in 1,224 Th., 1 Th. 1fach-gewässerter in 1,119 Th. oder 1 Th. 2fach-gewässerter in 1,022 Th. Wasser, aber reichlicher löst sich Traubenzucker, der fremde

Stoffe hält, und durch Auflösen von hartkrystallisirtem Traubenzucker in gleichviel (warmen) Wasser wird eine Lösung von 1,221 spec. Gew. bei 17,5° erhalten. ANTHON (*Dingl.* 151,213; *Chem. Centr.* 1859, 289). 20 Gr. krystallisirter Traubenzucker in $^1/_{10}$ Liter Wasser gelöst, erkälten das Wasser um 4°, DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 23, 42), 1,2 Kilogr. in $2^1/_2$ Kilogr. Wasser bewirkten 6°, 210 Gramm in 400 Gr. Wasser gelöst $5^1/_4$° Temperaturerniedrigung. POHL (*Wien. Acad. Ber.* 6, 598). — Das spec. Gewicht von Traubenzuckerlösungen ist bei aequivalentem Gehalt etwa demjenigen von Rohrzuckerlösungen gleich.

Tabelle über den Gehalt von wässrigen Traubenzuckerlösungen an wasserfreiem Traubenzucker. Nach GRAHAM, HOFMANN u. REDWOOD's *Bestimmungen von* POHL *umgerechnet* (*Wien. Acad. Ber.* 11, 664).

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 15°, wenn sie in 100 Th. an wasserfreiem Traubenzucker enthält:

2 Th.	1,0072	15 Th.	1,0616
5 „	1,0200	17 „	1,0693
7 „	1,0275	20 „	1,0831
10 „	1,0406	22 „	1,0909
12 „	1,0480	25 „	1,1021

Mit Salzbasen. — Rechtstraubenzucker bildet mit den Alkalien, alkalischen Erden und dem Bleioxyd Verbindungen, die leichter zersetzbar sind als die Verbindungen des Rohrzuckers. Wässriger Traubenzucker nimmt viel Baryt, Strontian oder Kalk auf und bildet gelbe, durch Weingeist fällbare Lösungen, die sich auch bei Luftabschluss dunkler färben und beim Aufbewahren (nach VII, 751) und Erhitzen zerlegen. Sie schmecken bitter und schwach alkalisch und lassen beim Verdunsten im Vacuum durchsichtige brüchige Masse, die (theilweis, PELIGOT) unveränderten Traubenzucker hält. BERZELIUS. PELIGOT.

Traubenzucker-Kali. — Schüttelt man holländischen Syrup mit 8 Th. absolutem Weingeist längere Zeit, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und versetzt das Filtrat mit weingeistigem Kali, so scheiden sich weisse Krystalle aus, die sich bei Abwesenheit freien Alkalis aus heissem Weingeist umkrystallisiren lassen. WINCKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 13, 100). Bei Gegenwart freien Kalis erfolgt Bräunung beim Erhitzen der weingeistigen Lösung an der Luft. Auch aus dem Zucker des Meerrettigs erhielt WINCKLER diese Verbindung. Ueber Darstellung von Traubenzucker-Kali aus Harn vergl. VII, 745.

Traubenzucker-Natron wird wie Traubenzucker-Kali erhalten. WINCKLER. — Gegen *Borax* verhält sich Traubenzucker wie Rohrzucker (VII, 717). STÜRENBERG (*N. Br. Arch.* 18, 279).

Traubenzucker mit Kochsalz. — Rechtstraubenzucker bildet mit Kochsalz zwei oder mehrere Verbindungen. STÄDELER. Das Rotationsvermögen des Traubenzuckers wird durch Zusatz von Kochsalz zu seiner Lösung nicht verändert. PASTEUR.

a. *Mit mehr als 1 At. Kochsalz.* — Beim Verdunsten des mit Kochsalz gesättigten diabetischen Harns werden bisweilen sehr kleine Krystalle erhalten, mit 1 bis $1^1/_2$ Proc. Wasser und mehr Kochsalz als die Krystalle von b, etwa der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$,2NaCl entsprechend. STÄDELER (*Züricher Mitth.* 3, 468; *Pharm. Centr.* 1854, 930).

b. *Mit 1 At. Kochsalz.* — CALLOUD erhielt aus Traubenzucker und Kochsalz Krystalle mit 25 Proc. Kochsalz, deren Existenz man später bezweifelte. — Bei langsamem Verdunsten des mit Kochsalz gesättigten diabetischen Harns schiessen gut ausgebildete Krystalle an, aber ohne hinreichenden Glanz zum Messen. Diese halten im Mittel 23,01 Proc. Kochsalz und verlieren bei 130° 3,35 Proc. Wasser. STÄDELER.

	Krystalle.		STÄDELER. Mittel.
12 C	72	29,09	28,81
13 H	13	5,25	5,30
13 O	104	42,02	42,88
NaCl	58,5	23,64	23,01
$C^{12}H^{12}O^{12}$,NaCl,HO.	247,5	100,00	100,00

Statt der Krystalle von b werden bisweilen solche mit zwischen 1 und 2 At. Traubenzucker auf 1 At. Kochsalz erhalten, vielleicht weil b und c zusammen krystallisiren. STÄDELER.

c. *Mit ½ At. Kochsalz.* — Von CALLOUD (*J. Pharm.* 11, 562; *Schw.* 46, 337; *Mag. Pharm.* 11, 257) entdeckt. Krystallisirt beim Verdunsten von diabetischem Harn und aus Lösungen, die auf 2 At. Traubenzucker etwa 1 At. Kochsalz oder weniger halten, nach BRUNNER auch aus mit Kochsalz gesättigten Traubenzuckerlösungen. Ueberschichtet man diabetischen Harnsyrup mit Aetherweingeist, so werden in der Ruhe durchsichtige Krystalle dieser Verbindung erhalten. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 46). Diabetischer Traubenzucker gibt weit leichter diese Verbindung als Traubenzucker anderer Herkunft. ERDMANN u. LEHMANN. Durch Umkrystallisiren aus Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu reinigen. BRUNNER.

Wasserhelle, bis ½ Zoll lange, glänzende Krystalle, nach PASTEUR des 2- und 2-gliedrigen Systems. Fig. 65. Rhombisches Prisma u von 120° 12′ mit Abstumpfung t der scharfen Seitenkanten. t : u = 119° 54′. Die Spitze gebildet durch das Rhombenoctaëder α und das Doma i; das Rhomboëder q gehört einem unvollständig entwickelten stumpfen Rhombenoctaëder an. Dafür (und gegen KOBELL's u. SCHABUS' Annahme) spricht der Umstand, dass die Krystalle nicht, wie es das 3- und 1-axige System bedingt, optisch einaxig sind, und dass ihre Lösung Rotationsvermögen zeigt. PASTEUR. Vergl. KOBELL's Entgegnung (*J. pr. Chem.* 69, 217). — Nach von KOBELL u. SCHABUS 3- und 1-axig rhomboëdrisch. Dihexaëdrische Combinationen zweier Rhomboëder (Fig. 131) mit schwächerer Entwicklung der Flächen r und der entsprechend liegenden, ein stumpferes Rhomboëder q bildet durch grade Abstumpfung der Combinationskante $r : r_2$ und der entsprechenden eine dreiflächige, auf die abwechselnden Flächen des Dihexaëders aufgesetzte Zuspitzung, die Combinationskante r_2 zu r_4 und die entsprechenden abgestumpft durch die sechsseitige Säule s (Fig. 139). SCHABUS beobachtete auch noch die basische Fläche p. Krystalle eines andern Habitus zeigten ihm die beiden Rhomboëder (Fig. 131) mehr im Gleichgewicht, mit Abstumpfung der horizontalen Kanten durch d und Abstumpfung der 2- und 2-kantigen Ecken durch s. $r : r^2$ = 77° 42′ SCHABUS, r : r′ = 126° 40′ SCHABUS, $r' : r^4$ = 126° 30′ KOBELL, 127° 30′ SCHABUS, r′ : q = 161° 30′. KOBELL. Die von SCHABUS untersuchten Krystalle aus diabetischem Harn waren braun, undurchsichtig und hatten keine vollständig ebenen Flächen. KOBELL (*Repert.* 35, 411; *J. pr. Chem.* 28, 489). SCHABUS (*Krystallgestalten*, Wien 1855, 21, fälschlich als Traubenzucker bezeichnet). PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 95. — *Compt. rend.* 42, 350). Vergl. auch MARX (*Schw.* 52, 479); STUDER (*Ann. Pharm.* 14, 314).

Molecularrotation rechts, [α]j = 47,14°, der in der Verbindung enthaltenen Menge Traubenzucker entsprechend. Zeigt in frisch bereiteter Lösung Birotation wie Traubenzucker. PASTEUR. — Spec. Gew. 1,56 bis 1,58. HUNT (*Sill. am. J.* (2) 19, 416). Hart wie Kandis. Schmeckt süss und salzig.

Die luftbeständigen wasserhaltigen Krystalle werden bei längerem Stehen im Vacuum neben Vitriolöl undurchsichtig; sie verlieren dabei allmählich, rascher wenn sie zerrieben wurden 2 At. Wasser (im Mittel 4,34 Proc. ERDMANN u. LEHMANN), das bei 100° im Luftstrom noch rascher fortgeht. ERDMANN u. LEHMANN. SOUBEIRAN. Verliert bei 160° im Vacuum 6 Proc. Wasser, PELIGOT, aber beginnt schon bei 140° sich zu zersetzen, entwickelt bei 150° deutlichen Caramelgeruch und wird bei 156 bis 160° braun. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 16, 247). — Löst sich leicht in Wasser; sehr schwer, BRUNNER, leicht, CALLOUD, in Weingeist. — PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 143). BRUNNER (*Ann. Pharm.* 31, 195). ERDMANN u. LEHMANN (*J. pr. Chem.* 13, 111). SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 9, 332).

	Krystalle.		PELIGOT. Mittel.	SOUBEIRAN.	ERDMANN u. LEHMANN.
24 C	144	32,99	32,82		
26 H	26	5,95	5,95	5,95	
26 O	208	47,66	48,23		
NaCl	58,5	13,40	13,00	13,30	13,33
$2C^{12}H^{12}O^{12}$,NaCl+2Aq.	436,5	100,00	100,00		

	Getrocknet.		ERDMANN u. LEHMANN. Mittel.	SOUBEIRAN. Mittel.	BRUNNER. Mittel.
24 C	144	34,41	34,37		
24 H	24	5,73	5,84	5,77	
24 O	192	45,88	45,85		
NaCl	58,5	13,98	13,94		13,93
$2C^{12}H^{12}O^{12}$,NaCl	418,5	100,00	100,00		

BRUNNER's erste Analysen vergl. *Ann. Pharm.* 14, 313; *Pogg.* 34, 319). Aus denselben berechneten LIEBIG (*Ann. Pharm.* 14, 317) und BERZELIUS (*Jahresb.* 16, 211) obige Formel. STÄDELER hält die Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$, NaCl,HO+$C^{12}H^{12}O^{12}$,2HO in Rücksicht auf die Zusammensetzung von b. für wahrscheinlicher. Der getrockneten Verbindung gibt PELIGOT die Formel $C^{24}H^{23}O^{23}$,NaCl.

Traubenzucker-Baryt. — a. *Zweidrittel?* Man vermischt die Lösung von Traubenzucker in Holzgeist mit nicht überschüssigem gleichfalls in wässrigem Holzgeist gelösten Baryt, wäscht den Niederschlag mit Holzgeist, presst und trocknet ihn im Vacuum anfangs neben Aetzkalk, dann neben Vitriolöl. PELIGOT. SOUBEIRAN fällt das Gemisch von Barytwasser mit überschüssigem Traubenzucker durch Weingeist. — Färbt sich bei 100° im Vacuum hellgelb, ohne weitere Veränderung, bläht sich bei höherer Temperatur auf und verkohlt. PELIGOT.

	Nach Peligot.		Peligot. Mittel.	Nach Soubeiran.			Soubeiran.
24 C	144	23,02	23,5	24 C	144	24,41	24,9
28 H	28	4,48	4,5	24 H	24	4,07	4,3
28 O	224	35,81	36,7	24 O	192	32,54	
3 BaO	229,5	36,69	35,3	3 BaO	229,5	38,98	
$C^{24}H^{28}O^{28},3BaO$	625,5	100,00	100,0	$C^{24}H^{24}O^{24},3BaO$	589,5	100,00	

Soubeiran trocknete 3 Monat im Vacuum. Peligot fand ein Mal 37 Proc. Baryt. Er scheint bei 100° getrocknet zu haben und verbrannte mit Kupferoxyd, wo ein Theil der Kohlensäure beim Baryt zurückblieb.

b. *Einfach.* — Man fügt weingeistiges Barythydrat zu überschüssigem weingeistigen Traubenzucker, wäscht mit starkem Weingeist und trocknet neben Vitriolöl im Vacuum. — Fast weisses, lockeres Pulver von ätzendem Geschmack, leicht löslich in Wasser. W. Mayer (*Ann. Pharm.* 83, 138).

			W. Mayer.
12 C	72	29,09	28,83
11 H	11	4,44	4,73
11 O	88	35,56	35,41
BaO	76,5	30,91	31,03
$C^{12}H^{11}O^{11},BaO$	247,5	100,00	100,00.

Mayer stellte die Verbindung aus Traubenzucker dar, der durch Zerlegen von Convolvulin und Convolvulinsäure erhalten war, aber auch gemeiner Traubenzucker gab dieselbe, nicht die Verbindung a.

Traubenzucker-Kalk. — Man fällt die frischbereitete Lösung von Kalkhydrat in wässrigem Traubenzucker mit Weingeist. Peligot. Soubeiran schüttelt Traubenzucker mit Kalkmilch, fügt zum Filtrat wenig Traubenzucker, um den überschüssigen Kalk zu neutralisiren und fällt mit Weingeist. Wird erst durch langes Stehen im Vacuum vollständig trocken erhalten. Soubeiran.

	Im Vacuum.		Soubeiran. Mittel.
12 C	72	30,51	30,25
12 H	12	5,09	5,06
12 O	96	40,67	41,24
2 CaO	56	23,73	23,45
$C^{12}H^{12}O^{12},2CaO$	236	100,00	100,00,

Nach Peligot $C^{24}H^{28}O^{28},3CaO$. Berzelius fand 24,26 Proc. Kalk.

Traubenzucker-Bleioxyd. — Wässriger Traubenzucker löst Bleioxyd auf (beim Kochen wenig, Guerin-Varry) und bildet zugleich, jedoch schwierig, eine nicht lösliche basische Verbindung, welche schon unter 100° sich bräunt und zerlegt. Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl. 6, 434). Durch Erhitzen mit Bleioxyd wird Traubenzucker zersetzt. Vergl. oben. Wässriger Traubenzucker fällt weder neutrales noch basisch-essigsaures Bleioxyd; der durch Erwärmen in Wasser gelöste Niederschlag, den Ammoniak in Bleizuckerlösung erzeugt, fällt nicht aus wässrigem, aber aus weingeistigem Traubenzucker einen in Wasser löslichen Niederschlag. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 65, 241). — Der durch ammoniakalischen Bleizucker in wässrigem Traubenzucker entstehende Niederschlag färbt sich beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft, mehr noch beim Erwärmen roth. Ebenso entsteht ein rother

Niederschlag, wenn man wässrigen Traubenzucker mit Bleiessig kocht, dann mit Weingeist erwärmt und erkalten lässt. O. SCHMIDT.

a. *Viertel.* — Man fügt zu den gemischten Lösungen von 20 Th. Traubenzucker (oder Invertzucker, SOUBEIRAN) und 35 Th. Bleizucker in 400 Th. Wasser 25 Th. wässriges Ammoniak, trocknet den Niederschlag anfangs im Vacuum, dann bei 100°. SOUBEIRAN.

			SOUBEIRAN. Mittel.
12 C	72	12,16	11,98
8 H	8	1,35	1,36
8 O	64	10,81	
4 PbO	448	75,68	73 bis 75
$C^{12}H^8Pb^4O^{12}$	592	100,00	

b. *Drittel.* — Man fügt zu überschüssiger Traubenzuckerlösung ammoniakalischen Bleizucker, bis der anfangs wieder verschwindende Niederschlag constant bleibt. Der weisse, bei Abschluss von Kohlensäure gewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag wird bei 150° gelb, ohne weitere Veränderung. PELIGOT.

			PELIGOT.	STEIN.
12 C	72	14,20	14,0	14,1
11 H	11	2,17	2,1	2,1
11 O	88	17,36	17,7	17,8
3 PbO	336	66,27	66,2	66,0
$C^{12}H^{11}O^{11}$,3PbO	507	100,00	100,0	100,0

So nach STEIN (*Ann. Pharm.* 30, 84), nach PELIGOT $C^{24}H^{21}O^{21}$,6PbO. SOUBEIRAN erhielt stets die Verbindung a, wie er auch verfahren mochte.

Traubenzucker schützt das *salzsaure Eisenoxyd* vor seiner Fällung durch Alkalien und andere Reagentien. ROSE.

Rechtstraubenzucker löst sich in kaltem, mehr noch in heissem *Weingeist.* Im gepulverten Zustande in Weingeist bei 17,5° eingetragen löst sich 1 Th. (nahezu) wasserfreier Traubenzucker in 50,2 Th. W. von 0,837 spec. Gew., oder in 9,7 Th. W. von 0,880, 4,6 Th. W. von 0,91, 1,7 Th. W. von 0,95 spec. Gew. Bei mehrtägigem Stehen setzt sich ein Theil ab, so dass in 50,54 Th., 11,34 Th., 5,25 Th. und 2,07 Th. des Weingeists vom angegebenen spec. Gew. noch 1 Th. Traubenzucker gelöst bleibt. — Beim Sieden des Weingeists löst sich 1 Th. wasserfreier Traubenzucker in 4,6 Th. W. von 0,837 oder in 0,73 Th. W. von 0,88 spec. Gew., beim Erkälten und Stehen der Lösung krystallisirt ein Theil, aber es bleibt mehr aufgelöst, als derselbe Weingeist beim Schütteln bei niedriger Temperatur aufgenommen haben würde, so dass nach 6 Tagen 100 Th. der mit Weingeist von 0,837 spec. Gew. bereiteten Lösung noch 2,9 Th., 100 Th. der mit Weingeist von 0,88 spec. Gew. bereiteten Lösung noch 12,4 Th. wasserfreien Traubenzucker halten. ANTHON (*Chem. Centr.* 1860, 292).

Die beim Erkalten oder Verdunsten anschiessenden Krystalle sind je nach der Stärke des Weingeists wasserfrei oder gewässert. Vergl. VII, 764. Sie halten hartnäckig Weingeist zurück, noch nach

16 Jahren durch den Geschmack kenntlich. BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl. 6, 434). Aehnliches fand GUERIN-VARRY. Beim Schütteln von wasserfreiem Traubenzucker mit gleichviel Weingeist von 0,95 spec. Gew. sinkt die Temperatur um 5°. ANTHON.

Aus weingeistigem Traubenzucker fällt *Aether* einen dicken Syrup, DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 249), Krystallpulver. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 44).

Anhang zu Rechtstraubenzucker.

Glucosan.



$C^{24}H^{20}O^{20}$ oder $C^{12}H^{10}O^{10}$.

GÉLIS. *Compt. rend.* 51, 331; Ausz. *Krit. Zeitsch.* 4, 57.

Bei 100 bis 110° getrockneter Traubenzucker verliert bei 170° unter Färbung 2 At. Wasser und verwandelt sich in Glucosan, dem wenig Caramel und unveränderter Zucker beigemengt bleiben, letzterer durch Hefe, ersterer theilweis durch Kohle entfernbar.

Farblose Masse, kaum süss schmeckend. Lenkt die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts ab, wenig schwächer als Traubenzucker.

Geht nicht unmittelbar, aber nach der Behandlung mit verdünnten Säuren, welche es in Traubenzucker verwandeln, in Gährung über.

Gepaarte Verbindungen des Rechtstraubenzuckers.

Traubenzuckerschwefelsäure.



$C^{48}H^{40}O^{40},S^{2}O^{6}$?

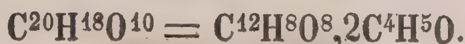
PELIGOT. *Ann. Chim. Phys.* 67, 168.

Acide sulfosaccharique. — Acide tetraglucososulfurique. BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 280). Vergl. VII, 751. Ueber Stärkmehlschwefelsäure vergl. VII, 558, über Holzschwefelsäure VII, 611. — Nur in Verbindung mit Wasser und Basen bekannt.

Man mischt in kleinen Antheilen $1^1/_2$ Th. Vitriolöl zu 1 Th. im Wasserbade geschmolzenen Traubenzucker unter beständigem Umrühren und, wenn es nöthig, Eintauchen in kaltes Wasser. Ist der Traubenzucker unrein, oder steigt die Hitze zu hoch, so tritt einige Bräunung ein, was jedoch die Reinheit des Bleisalzes nicht beeinträchtigt. Man vertheilt das Gemisch in viel Wasser, sättigt mit kohlensaurem Kalk, fügt zum Filtrat essigsauren Baryt, so lange noch schwefelsaurer Baryt niederfällt, und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Ist jedoch die Flüssigkeit nach dem Ausfällen mit essigsaurem Baryt noch braun gefärbt, so beseitigt man das Färbende durch wenig Bleiessig und fällt aus dem Filtrat durch mehr Bleiessig das reine Salz. Der Niederschlag gewaschen und unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, liefert *wässrige Traubenzuckerschwefelsäure,* die zugleich sauer und süss schmeckt, Lackmus röthet, sich beim Verdunsten im Vacuum, rascher im Wasserbade in Traubenzucker und Schwefelsäure zerlegt und mit *Basen* fast nur lösliche Salze bildet.

Bleisalz bei 170°.			Peligot. Mittel.
48 C	288	17,74	18,16
40 H	40	2,46	2,49
40 O	320	19,70	
2 SO^3	80	4,93	4,50
8 PbO	896	55,17	53,2 bis 55,3
$C^{48}H^{40}O^{40},2SO^3,8PbO$	1624	100,00	

Glucovinester.



$C^{20}H^{18}O^{10} = C^{12}H^8O^8,2C^4H^5O$.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 103; *Chim. organ.* 2, 301.

Ethylglucose. Entsteht aus 1 At. Rechtstraubenzucker und 2 At. Weingeist unter Austritt von 6 At. Wasser. $C^{12}H^{12}O^{12} + 2C^4H^6O^2 = C^{20}H^{18}O^{10} + 6HO$.

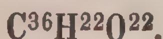
Ein Gemenge von Rohrzucker, Bromvinafer und Kalihydrat mehrere Tage im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, gibt nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres an Aether Glucovinester ab, den man durch Verdunsten als gefärbtes Oel gewinnt. — Schmeckt bitter, riecht schwach und angenehm. Nicht flüchtig.

			Berthelot.
20 C	120	55,0	54,9
18 H	18	8,2	7,6
10 O	80	36,8	37,5
$C^{20}H^{18}O^{10}$	218	100,0	100,0

Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter *Schwefelsäure* in Weingeist und Traubenzucker. — Reducirt aus *tartersaurem Kupferoxydkali* Oxydul.

Löst sich kaum in *Wasser*. — Aus der ätherischen Lösung wird er durch Thierkohle fast vollständig gefällt. Berthelot.

Hexacetglucose.



$C^{36}H^{22}O^{22}$.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 98; *Chim. organ.* 2, 275.

Glucose acetique. Ein Monosaccharid 6. Ordnung. Vergl. VII, 750.

Wird durch 50stündiges Erhitzen von Eisessig mit Rechtstraubenzucker oder Rohrzucker auf 100° erhalten und wie Dibutyringlucose (VII, 764) gereinigt. — Trehalose und Stärkmehl bilden bei 180°, Dextrin bei 100° eine ähnliche oder dieselbe Verbindung mit Essigsäure.

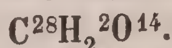
Blassgelbes oder farbloses, neutrales Oel von bitterem Geschmack und schwachem Geruch.

			Berthelot. Mittel.
36 C	216	52,2	52,15
22 H	22	5,4	5,35
22 O	176	42,4	42,50
$C^{36}H^{22}O^{22}$	414	100,0	100,00

Wird bei Luftzutritt sauer. — Bräunt sich beim *Erhitzen* und *verbrennt* mit Caramelgeruch. — Verkohlt mit *Vitriolöl*, zerlegt sich beim Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* langsam in Essigsäure und Rechtstraubenzucker, der theilweis in Humussubstanzen weiter zerfällt. — *Weingeistige Salzsäure* bildet Essigvinester und Traubenzucker. — Reducirt *tartersaures Kupferoxydkali*.

Löst sich reichlich in *Wasser*, doch nicht nach jedem Verhältniss, und wird durch Chlorcalcium aus der Lösung geschieden. — Löst sich in *Weingeist* und *Aether*. Berthelot.

Dibutyringlucose.



$C^{28}H^{22}O^{14}$.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 96; *Chim. organ.* 2, 290.

Glucose butyrique. — Ein Monosaccharid 2. Ordnung. $C^{12}H^{12}O^{12} + 2C^{8}H^{8}O^{4} = C^{28}H^{22}O^{14} + 6HO$. VII, 750.

Bildung. Wird in grösserer Menge aus Rohrzucker, Rechtstraubenzucker oder Trehalose, in geringer Menge aus Dextrin durch Erhitzen mit Buttersäure gebildet. Beim Erhitzen von Baumwolle oder Papier mit einem Gemenge von Vitriolöl und Buttersäure werden Spuren derselben oder einer ähnlichen Verbindung erhalten.

Darstellung. Man erhitzt Buttersäure mit Rohrzucker oder wasserfreiem Rechtstraubenzucker 50 bis 60 Stunden auf 100°, erschöpft die Masse mit Weingeist, filtrirt und verdunstet. Man fügt zum Rückstand wässriges concentrirtes kohlensaures Kali, dann zur völligen Neutralisation ein Stück Kalihydrat, schüttelt sogleich mit Aether, entfärbt die ätherische Schicht mit Thierkohle und verdunstet das Filtrat im Wasserbade.

Eigenschaften. Blassgelbes, dickflüssiges Oel, das auf Papier Fettflecke erzeugt. Neutral, sehr bitter, riecht schwach gewürzhaft. Hält hartnäckig Wasser zurück.

			Berthelot. Mittel.
28 C	168	55,6	55,55
22 H	22	7,3	7,45
14 O	112	37,1	36,85
$C^{28}H^{22}O^{14}$	302	100,0	100,0

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* beim Erhitzen mit Caramelgeruch. — 2. Verkohlt mit *Vitriolöl* und zerfällt beim Erhitzen mit *verdünnter Schwefelsäure* in Buttersäure und Traubenzucker. — 3. Durch weingeistige *Salzsäure* werden Buttervinester und Traubenzucker erhalten. — 4. Reducirt Oxydul aus *tartersaurem Kupferoxyd-Kali*.

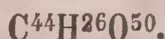
Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Berthelot.

Glucobernsteinsäure.

Erhitzt man ein Gemenge von Rohrzucker und Bernsteinsäure nach gleichen Atomen auf 120 bis 130°, so schmilzt es unter Ent-

weichen von Wasser zum braunen Syrup zusammen. Dieser ist eine saure Verbindung von Traubenzucker mit Bernsteinsäure, die sich bei 100° unter Bildung von Humus zerlegt und sich mit Kalk zu einem in Wasser, nicht in Weingeist löslichen Salz vereinigt. Vergl. auch VII, 695. VAN BEMMELEN (*Lieb. Kopp* 1858, 436).

Glucotetratartersäure.



$C^{44}H^{26}O^{50}$.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 78; Ausz. *Compt. rend.* 45, 268; *N. J. Pharm.* 33, 95; *Chem. Gaz.* 1857, 441; *J. pr. Chem.* 73, 159. — *Chim. organ.* 2, 295.

Acide glucotetratartrique oder *glucotartrique*. Gehört nach VII, 750 zu den Monosacchariden 4. Ordnung. — Verschieden von der nach VII, 695 aus Rohrzucker und Tartersäure entstehenden *Glucoditartersäure*, einem Monosaccharid 2. Ordnung.

Bildung. Durch Erhitzen von Rechtstraubenzucker mit Tartersäure. $C^{12}H^{12}O^{12} + 4C^{8}H^{6}O^{12} = C^{44}H^{26}O^{50} + 10HO$.

Vorkommen. Scheint sich in den Weinbeeren zur Zeit der Reife zu finden. Sättigt man den ausgepressten Weinbeerensaft mit Kreide, filtrirt und engt stark ein, filtrirt aufs Neue, fällt mit 2 Maass Weingeist und reinigt den Niederschlag durch Auswaschen mit schwachem Weingeist, Wiederauflösen in Wasser und nochmaliges Fällen mit Weingeist, so wird ein Kalksalz erhalten, das wie glucotetratartersaurer Kalk tartersaures Kupferoxydkali reducirt und sich mit Säuren in Rechtstraubenzucker und eine Säure spaltet, welche sich der Tartersäure ähnlich verhält.

Darstellung des Kalksalzes. Man erhitzt ein inniges Gemenge von Rechtstraubenzucker und Tartersäure nach gleichen Theilen 1 bis 2 Tage lang im offenen Gefäss auf 120°, zerreibt die erkaltete Masse mit wenig Wasser und mit kohlensaurem Kalk und filtrirt. Auf dem Filter bleiben tartersaurer und überschüssiger kohlensaurer Kalk, während die Lösung das Kalksalz der neu gebildeten Säure nebst überschüssigem Rechtstraubenzucker hält. Indem man dieselbe mit dem 2fachen Maass Weingeist fällt, den Niederschlag sammelt, mit verdünntem Weingeist auswäscht, in Wasser löst, wiederum mit Weingeist fällt und so ein drittes Mal verfährt, wird das Kalksalz zuckerfrei erhalten. Man trocknet es 1 bis 2 Wochen im Vacuum und völlig durch Erhitzen auf 110°.

Die *wässrige Glucotetratartersäure* wird durch Zerlegen des Kalksalzes mit wässriger Oxalsäure erhalten.

Die wässrige Lösung der Säure und ihrer Salze zerfällt beim Kochen allmählich in Rechtstraubenzucker und Tartersäure, rascher erfolgt dieselbe Zersetzung nach Zusatz von wenig Schwefelsäure. — Das Kalksalz und das Magnesiasalz reduciren tartersaures Kupferoxydkali. — Nicht gährungsfähig.

Die Glucotetratartersäure ist *vierbasisch*. Das Baryt-, Magnesia- und das Bleioxydsalz werden wie das Kalksalz unter Anwendung von kohlensaurem Baryt, Bleioxyd oder kohlensaurer Magnesia erhalten. Die Salze halten bei 110° noch Wasser zurück.

Kalksalz. — Weisses, lockeres, amorphes Pulver, von dem 100 Th. ebenso viel tartersaures Kupferoxydkali reduciren wie 23 Th.

Rechtstraubenzucker (Rechnung 22,5 Th). Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 110° 14,1 Proc. Wasser (? 15 At. Rechnung = 14,4 Proc).

	Bei 110°.		BERTHELOT.
44 C	264	32,9	33,2
26 H	26	3,3	4,3
50 O	400	49,9	49,8
4 CaO	112	13,9	12,7
$C^{44}H^{22}Ca^{4}O^{50},4HO$.	802	100,0	100,0

Magnesiasalz. — Das im Vacuum getrocknete Salz verliert bei 110° 26,4 Proc. Wasser (36 At. = 26,38 Proc.).

	Bei 110°.		BERTHELOT.
44 C	264	29,2	30,1
32 H	32	3,5	4,0
56 O	448	49,6	48,9
8 MgO	160	17,7	17,0
$C^{44}H^{22}Mg^{4}O^{50},4MgO+10Aq$.	904	100,0	100,0

BERTHELOT's Formel hält irrthümlich 4 At. MgO mehr. (*Chim. organ.* 2, 296 u. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 79).

Bleisalze. — Die Säure bildet mit Bleioxyd ein neutrales (*¼saures*) und ein saures (*halbsaures*) Salz. Ersteres ist unlöslich, oder wird es während seiner Darstellung.

Halb. — Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 110° 10,9 Proc. Wasser (12 At. = 10,76 Proc.).

	Bei 110°.		BERTHELOT.
44 C	264	29,4	29,9
24 H	24	2,7	3,6
48 O	384	43,0	43,4
2 PbO	223,4	24,9	23,1
$C^{44}H^{24}Pb^{2}O^{50}$	895,4	100,0	100,0

Glucohexacitronensäure.

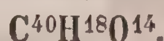

$C^{84}H^{56}O^{92}$?

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 81.

Acide glucocitrique oder *glucosohexacitrique.* — Gehört nach VII, 750 unten, zu den Monosacchariden 6. Ordnung.

Beim Erhitzen von Rechtstraubenzucker mit Citronensäure und Behandeln des Products nach VII, 765, wie das mit Tartersäure entstehende, wird das Kalksalz (oder Magnesiasalz) erhalten, das tartersaures Kupferoxydkali reducirt und $C^{84}H^{42}Ca^{16}O^{92},4HO$ zu sein scheint. BERTHELOT.

Dibenzoylglucose.


$C^{40}H^{18}O^{14}$.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 98; *Chim. organ.* 2, 293.

Glucose benzoïque oder *dibenzoïque.* Ein Monosaccharid 2. Ordnung. Vergl. VII, 750.

Wird durch 50stündiges Erhitzen von Benzoesäure mit Rechtstraubenzucker oder Rohrzucker auf 100° erhalten und wie Dibutyrin-

glucose (VII, 764) gereinigt. Auch entsteht dieselbe (oder eine ähnliche) Verbindung beim Erhitzen von Benzoesäure mit Trehalose auf 180°, mit Baumwolle auf 200°, und bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemenge von Baumwolle, Vitriolöl und Benzoesäure, in allen Fällen nur in kleiner Menge.

Neutrales halbflüssiges Oel, das auf Papier Fettflecke erzeugt. Schmeckt bitter und stechend.

			BERTHELOT.
40 C	240	64,8	64,2
18 H	18	4,9	5,3
14 O	112	30,3	30,5
$C^{40}H^{18}O^{14}$	370	100,0	100,0

Verbrennt beim Erhitzen mit Caramelgeruch. — Verkohlt mit *Vitriolöl*. — Zerfällt mit *weingeistiger Salzsäure* bei mässiger Wärme in Benzoevinester und Traubenzucker. — Reducirt *tartersaures Kupferoxydkali*.

Schwer löslich in *Wasser*, leicht löslich in *Weingeist* und *Aether*.

Linksfruchtzucker.



$C^{12}H^{12}O^{12}$ oder $C^{24}H^{24}O^{24}$.

BOUCHARDAT. *Compt. rend.* 25, 274.
DUBRUNFAUT. *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 169; *J. pr. Chem.* 42, 418; *Pharm. Centr.* 1847, 889. — *Compt. rend.* 29, 51; Ausz. *Pharm. Centr.* 1849, 643. — *Compt. rend.* 42, 901; *J. pr. Chem.* 69, 438. — *Compt. rend.* 42, 803; *J. pr. Chem.* 69, 208.

Als *Schleimzucker* oder *Fruchtzucker* im unreinen, bald mit Rechtstraubenzucker oder Rohrzucker, bald mit Dextrin oder Gummi verunreinigten Zustande bereits im vorigen Jahrhundert vom Rohrzucker unterschieden und von LOWITZ (*Crell. Ann.* 1792. 1, 345), DEYEUX (*Scher. J.* 3, 528) und PROUST (*N. Gehl.* 2, 77) untersucht, gelang seine sichere Unterscheidung erst, seit BIOT im Molecularrotationsvermögen der Zuckerarten ein Mittel zu ihrer Erkennung entdeckte. Zuerst von DUBRUNFAUT im reinen Zustande erhalten.

Das bei der Inversion (VII, 689) des Rohrzuckers entstehende Gemenge von Linksfruchtzucker und Rechtstraubenzucker nach gleichen Atomen, der linksdrehende *Invertzucker*, wurde vielfach mit dem Rechtstraubenzucker verwechselt, oder man hielt denselben für einen besondern Zucker, der durch Molecularveränderung (SOUBEIRAN) in Rechtstraubenzucker überzugehen vermöge. DUBRUNFAUT zeigte seine wahre Natur. Dem Invertzucker ähnliche Gemenge scheinen die folgenden, als eigenthümlich betrachteten Zuckerarten zu sein.

a. MITSCHERLICH's *Caramel*. Durch Erhitzen von Rohrzucker mit etwas Wasser im Chlorzinkbade bei etwas über 160° erhalten. Amorphe, wenig gefärbte Masse ohne Rotationsvermögen. MITSCHERLICH (*Pogg.* 59, 96). Nach GÉLIS (*Compt. rend.* 48, 1062) vielleicht ein Gemenge von Rechtstraubenzucker, Levulosan (VII, 769) und Linksfruchtzucker, der durch Einwirkung von Wasser auf Levulosan entstanden ist.

b. VENTZKE's *Syrupszucker*. Durch anhaltendes Kochen von wässrigem Rohrzucker bei 105 bis 106°. Farbloser Syrup ohne Rotationsvermögen, der auch durch anhaltendes Kochen kein solches erlangt. Unter diesen Umständen entsteht nach SOUBEIRAN (VII, 689) Invertzucker, der häufig noch unveränderten Rohrzucker hält. Vergl. VENTZKE (*J. pr. Chem.* 25, 75).

c. SOUBEIRAN's *flüssiger Zucker aus Honig, Chylariose*, mit einem Molecularrotationsvermögen von [α]j = — 43,51° bei 13° Temperatur. Ohne Zweifel Linksfruchtzucker, der nicht völlig vom Rechtstraubenzucker befreit wurde. Vergl. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 16, 252).

d. MICHAELIS' *Null-* und *Linksteutlose.* Die Anwesenheit dieser Zuckerarten glaubt MICHAELIS aus dem Rotationsvermögen gewisser Rübensäfte folgern zu können. Vergl. *J. pr. Chem.* 74, 385; *Chem. Centr.* 1858, 904.

Vorkommen. Als Invertzucker im Honig, in vielen Früchten und anderen zuckerhaltigen Pflanzentheilen. Vergl. VII, 675 und 738. Das isolirte Vorkommen von Linksfruchtzucker ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen, doch halten einige Birnen- und Aepfelarten mehr Linksfruchtzucker als Rechtstraubenzucker, vielleicht weil das anfangs durch Inversion von Rohrzucker entstandene Gemenge beider nach gleichen Atomen bereits eine Zersetzung erlitt, die vorzugsweise auf den Rechtstraubenzucker wirkte. BUIGNET (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 264).

Bildung. 1. Bei der Inversion (VII, 689) des Rohrzuckers durch Wasser, verdünnte Säuren, Hefe oder die eigenthümliche Substanz der Früchte wird ein Gemenge von Linksfruchtzucker und Rechtstraubenzucker gebildet. DUBRUNFAUT. — 2. Beim Kochen von Levulosan (VII, 769) mit Wasser oder verdünnten Säuren. GÉLIS (*Compt. rend.* 48, 1062). — 3. Der bei längerem Erhitzen von Inulin (VII, 562) mit verdünnten Säuren entstehende Zucker ist linksdrehend, BIOT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 28), BOUCHARDAT, und mit Linksfruchtzucker identisch. DUBRUNFAUT. Derselbe entsteht auch bei längerem Erhitzen von Inulin mit Wasser, DUBRUNFAUT. Auch nicht gewaschene saure Hefe verwandelt Inulin in Zucker. BOUCHARDAT.

Darstellung. Aus dem Invertzucker. Man vermischt 10 Gramm Invertzucker innig mit 6 Gr. Kalkhydrat und 100 Gr. Wasser, wo die anfangs flüssige Masse nach einigem Schütteln erstarrt und bei scharfem Pressen flüssigen Traubenzuckerkalk ablaufen lässt, während der feste Rückstand, nach dem Auswaschen mit Oxalsäure zerlegt, Linksfruchtzucker liefert. DUBRUNFAUT. So lässt sich auch der in Früchten vorkommende Invertzucker zerlegen. BUIGNET (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 270).

Der in Früchten vorkommende Invertzucker (VII, 675) lässt sich bei Abwesenheit anderer Zuckerarten durch Neutralisiren des Fruchtsafts mit Kreide, Verdunsten des Filtrats, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist von 0,85, Verdunsten der Lösung und Entwässern des Rückstandes bei 110° gewinnen. BUIGNET.

Eigenschaften. Farbloser, nicht krystallisirbarer Syrup, DUBRUNFAUT, amorphe feste Masse, BOUCHARDAT, nach dem Erhitzen bei 100° = $C^{12}H^{12}O^{12}$. Ebenso süss wie Rohrzucker. Wirkt abführend. DUBRUNFAUT. Molecularrotationsvermögen links, veränderlich mit der Temperatur, [α]j bei 14° Temp. — 106°, bei 52° Temp. — 79,5°, bei 90° Temp. — 53°. DUBRUNFAUT. Das Molecularrotationsvermögen des Inulinzuckers fand BOUCHARDAT mindestens drei Mal so stark wie das des Invertzuckers, ebenfalls mit der Temperatur veränderlich. DUBRUNFAUT bemerkte beim Kochen von Inulin ($C^{12}H^{10}O^{10}$,3HO) mit Säuren Steigen des Rotationsvermögens auf $^5/_2$ des ursprünglichen, woraus sich [α]j für Inulinzucker zu — 101° berechnet ([α]j für Inulin — 38,43°).

Die Annahme, dass Linksfruchtzucker durch Kochen mit Säuren oder durch Molecularveränderung in Rechtstraubenzucker überzugehen vermöge, ist durch DUBRUNFAUT widerlegt.

Wie das Rotationsvermögen des Linksfruchtzuckers, ist auch das des *Invertzuckers* mit der Temperatur veränderlich, was bereits MITSCHERLICH (*Pogg.* 59, 94) und VENTZKE (*J. pr. Chem.* 28, 101) am Invertzucker und Honig bemerkten. Das Molecularrotationsvermögen des Invertzuckers beträgt für $C^{12}H^{12}O^{12}$ bei 14° Temp. $[\alpha]j = 28°$ links, es ist bei 52° Temp. halb so gross, bei 86° Temp. völlig aufgehoben, bei noch höherer Temperatur wird der Invertzucker rechtsdrehend. DUBRUNFAUT. Das bei 15° Temp. für $C^{12}H^{12}O^{12}$ $[\alpha]j = -26°$ betragende Molecularrotationsvermögen nimmt für jeden Temperaturgrad mehr um 0,37° ab, um jeden Temperaturgrad weniger um ebensoviel zu. BUIGNET (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 238). Der im Wasserbade erhitzte Invertzucker hält im Mittel 39,97 Proc. C, 6,67 H, 53,36 O, der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ entsprechend. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 9, 327). MITSCHERLICH.

Zersetzungen. Liefert beim *Erhitzen* ein dem Glucosan (VII, 762) des Rechtstraubenzuckers entsprechendes, aber leichter zersetzbares Product. GÉLIS (*Compt. rend.* 51, 331; *Krit. Zeitsch.* 4, 57). Also wohl Levulosan. KR. — Geht mit *Hefe* in Weingährung über, ohne vorher einen andern Zucker zu bilden. DUBRUNFAUT. — Die übrigen Zersetzungen des Linksfruchtzuckers sind nur mit traubenzuckerhaltigem Fruchtzucker untersucht und kommen mit denen des Traubenzuckers überein. Ueber das Verhalten des Invertzuckers beim Erhitzen mit Wasser (VII, 689), Säuren (VII, 690), bei der Wein- (VII, 708) und Milchsäuregährung (VII, 713), vergl. a. a. O.

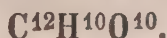
Verbindung. — *Mit Kalk.* — Linksfruchtzucker bildet mit Kalk eine lösliche basische Verbindung, derjenigen des Traubenzuckers entsprechend, die aus der Luft Sauerstoff anzieht und sich zersetzt. — Eine zweite Verbindung hält 3 At. Kalk auf 1 At. Linksfruchtzucker, bildet wenig lösliche, microscopische Nadeln, ist durch Wasser bei Licht- und Luftzutritt veränderlich und zerfliesst dabei unter Zerstörung des Zuckers. DUBRUNFAUT.

Ueber das Verhalten des Invertzuckers gegen Bleioxyd vergl. VII, 723. Die von SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 9, 329) beschriebenen Verbindungen des Fruchtzuckers sind mit Invertzucker oder Honig erhalten und gehören ohne Zweifel dem Rechtstraubenzucker an. KR.

Linksfruchtzucker löst sich leichter in *Weingeist* als Rechtstraubenzucker.

Anhang zu Linksfruchtzucker.

Levulosan.



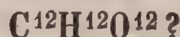
$C^{12}H^{10}O^{10}$.

GÉLIS. *Compt. rend.* 48, 1062; *Chem. Centr.* 1859, 712; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 234; *Lieb. Kopp Jahresb.* 1859, 547.
Saccharid.

Vergl. VII, 682. Der durch rasches und mässig dauerndes Erhitzen auf 160° geschmolzene Rohrzucker ist in ein Gemenge von Levulosan und Traubenzucker nach gleichen Atomen verwandelt, von denen letzterer durch Gährung entfernt werden kann. Die übrigbleibende Flüssigkeit (von $[\alpha]j = 15°$ Rotationsvermögen rechts für $C^{12}H^{10}O^{10}$) lässt beim Verdunsten Syrup, der auch bei jahrelangem Stehen nicht krystallisirt, aber das Levulosan nur theilweis unverändert, theilweis bereits umgewandelt enthält.

Wird durch kochendes *Wasser* und durch verdünnte *Säuren* in einen gährungsfähigen, Kupferlösung reducirenden, linksdrehenden Zucker verwandelt, wohl mit Linksfruchtzucker identisch.

Maltose.



$C^{12}H^{12}O^{12}$?

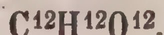
BIOT. *Compt. rend.* 15, 710; 42, 351.
DUBRUNFAUT. *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 178; *J. pr. Chem.* 42, 441; Ausz. *Lieb. Kopp* 1847, 793.

Der durch Malz (oder Diastase, VII, 547) aus Stärkmehlkleister entstehende Zucker ist nach DUBRUNFAUT verschieden vom Rechtstraubenzucker. Derselbe wird auch als erstes gährungsfähiges Product durch Säuren, als letztes Product durch Kleber oder freiwillige Zersetzung von Kleister aus Stärkmehl (VII, 741) gebildet. DUBRUNFAUT. GUERIN-VARRY (*Ann. Chim. Phys.* 60, 32) (welcher aber das Molecularrotationsvermögen nicht bestimmte) vermochte durch Diastase erzeugten Zucker nicht vom Rechtstraubenzucker zu unterscheiden.

Das Molecularrotationsvermögen eines von JACQUELAIN im Papin'schen Topfe mit $^1/_{500}$ Oxalsäure aus Stärkmehl bereiteten Zuckers fand BIOT zu $[\alpha]j = 100,6°$. Dieser Zucker war nach DUBRUNFAUT ein Gemenge von Maltose und Rechtstraubenzucker. Auch der VII, 738 erwähnte Zucker aus einer falschen Manna könnte nach BIOT hierher gehören.

Wird durch Malz aus Stärkmehlkleister (etwa nach VII, 744) dargestellt und mit Hülfe von Weingeist gereinigt. — Dem Rechtstraubenzucker ähnliche oder gleichende Krystalle, deren Molecularrotationsvermögen 3 Mal so gross wie das des Rechtstraubenzuckers ist, in frisch bereiteter Lösung nicht stärker wie nach einigen Stunden. Zeigt also nicht die VII, 746 erwähnte Birotation des Rechtstraubenzuckers. Dehnt sich beim Krystallisiren aus. — Wird durch Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* in Rechtstraubenzucker verwandelt. Wird durch wässrige *Alkalien* etwas weniger leicht wie Rechtstraubenzucker verändert. — Liefert bei der *Gährung* ebenso viel Weingeist wie Rechtstraubenzucker, ohne vorher in diesen überzugehen. Bei der Gährung eines Gemenges von Rechtstraubenzucker und Maltose werden beide gleichzeitig, nicht ein Zucker vor dem anderen, zersetzt. — Löst sich in *Weingeist* etwas weniger leicht als Rechtstraubenzucker (vergl. SAUSSURE's Beobachtungen VII, 741). DUBRUNFAUT.

Mannitose.



$C^{12}H^{12}O^{12}$.

GORUP-BESANEZ. *Ann. Pharm.* 118, 273.

Bei Oxydation von Mannit unter dem Einflusse von Platinmohr werden Kohlensäure, Ameisensäure, Mannitsäure ($C^{12}H^{12}O^{14}$, vergl. unten), ein gährungsunfähiger Stoff und ein gährungsfähiger Zucker, Mannitose gebildet, letzterer vom Rechtstraubenzucker dadurch verschieden, dass er auch in concentrirter wässriger Lösung kein Molecularrotationsvermögen zeigt, aber nicht isolirt erhalten.

Hat man bei Darstellung von Mannitsäure durch längeres Hinstellen eines feucht erhaltenen Gemenges von 1 Th. Mannit mit 2 Th. Platinmohr bei 30 bis 40° und Luftzutritt, und Auslaugen der schmierigen sauren Masse mit Wasser eine Lösung von Mannitsäure, dem gährungsunfähigen Stoffe und von Mannitose erhalten, so bleiben nach dem Ausfällen der Mannitsäure mit Bleiessig und Behandeln des Filtrats mit Hydrothion letztere beiden in der abfiltrirten Flüssigkeit und werden durch Verdunsten als Gemenge erhalten, aber sind schwierig von Essigsäure zu befreien; daher man, falls letzteres Gemenge dargestellt werden soll, besser die wässrige Lösung der sauren Masse mit kohlensaurem Kalk erwärmt, nach erfolgter Neutralisation filtrirt und mit Weingeist fällt. Die vom niedergefallenen mannitsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit nach einigem Einengen nochmals mit Weingeist ausgefällt, dann völlig verdunstet, lässt gelben Syrup, der auch nach dem Entfärben durch Knochenkohle nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann und nach dem Trocknen im Vacuum, zuletzt bei 100°, als amorphes Gummi erscheint.

Dieses Gummi ist als ein Gemenge von etwa einem Drittel Mannitose und zwei Drittel einer gährungsunfähigen Substanz zu betrachten, welche letztere vielleicht mit Mannitan übereinkommt. Es hält 43,06 Proc. C, 6,92 H und 50,02 O, etwa der Formel $C^{12}H^{12}O^{12} + 2C^{12}H^{12}O^{10}$ (Rechn. 42,52 C, 7,08 H, 50,40 O) entsprechend. Es bewirkt auch in conc. Lösung durchaus keine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls, zeigt gegen *Aetzalkalien*, gegen *Kupferoxydkali, basisch-salpetersaures Wismuthoxyd* und *kohlensaures Natron* und gegen andere Reagentien das Verhalten des Rechtstraubenzuckers, aber ist nicht mit *Kochsalz* verbindbar. In weingeistiger Lösung mit weingeistigem *Kali* zusammengebracht, erzeugt es einen halbflüssigen gelben Niederschlag mit 11,27 Proc. Kali, der Formel $2C^{12}H^{12}O^{12},KO$ entsprechend. — Die bei der leicht eintretenden Weingährung erhaltene Kohlensäure, sowie das Maass von tartersaurem Kupferoxydkali, welches das Gemenge zu reduciren vermag, zeigen in demselben eine 32,56 Proc. Traubenzucker entsprechende Menge Mannitose an. Wird letztere durch Gährung zerstört, so bleibt der gährungsunfähige Körper beim Verdunsten als gelbbrauner, neutraler Firniss von fadem Geschmack, löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, und beim Verbrennen Caramelgeruch entwickelnd. Gorup-Besanez.

Anhang zu Rechtstraubenzucker und den verwandten Zuckerarten.

Uebersicht über die Glucoside.

Saccharide. Berthelot. *Saccharogene.* Vergl, VII, 742. — Finden sich im Pflanzen- und Thierreich.

Bildung. Keins der natürlich vorkommenden Glucoside ist künstlich dargestellt, doch erhielt Berthelot den Glucosiden entsprechende Verbindungen (vergl. VII, 749, Saccharide) und Hlasiwetz aus Phloretinsäure

und Phloroglucin ein dem Phloretin entsprechendes, aber die näheren Bestandtheile nach anderen Verhältnissen einschliessendes Product.

LAURENT's Ansichten über die Zusammensetzung der Glucoside vergl. *Compt. rend.* 31, 353; 35, 163; *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 330; DELFFS' Formeln vergl. *N. Jahrb. Pharm.* 11, 356; WALZ' *N. Jahrb. Pharm.* 11, 358.

Zersetzungen. Die Spaltung der Glucoside in Traubenzucker oder das entsprechende Product und einen zweiten Körper erfolgt meistens beim Kochen mit verdünnten *Mineralsäuren*. Oder sie erfolgt beim Erhitzen mit wässrigen *Alkalien* oder *Barytwasser*. Hierbei wird nach ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 24, 32) zuweilen auch dann krystallisirbarer Zucker erhalten, wenn die Spaltung mit Säuren nur unkrystallisirbaren liefert. — Oder die Spaltung wird bei Mittelwärme und Gegenwart von Wasser durch *stickstoffhaltige Substanzen* bewirkt, die sich in denselben oder anderen Pflanzen wie die Glucoside finden. Emulsin zerlegt Amygdalin und manche andere Glucoside, Myrosin zerlegt Myronsäure, Erythrozym Rubian. — Auch Hefe und Speichel zerlegen einige Glucoside. Häufig werden die entstandenen Zersetzungsproducte durch Luftzutritt oder die angewandte Säure weiter verändert.

Zur *Abscheidung* der Spaltungsproducte aus den Glucosiden gibt ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 24, 34) folgende Vorschrift: Man übergiesst die im Kolben befindliche Substanz mit verdünnter Salzsäure, verbindet den Kolben einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, andererseits mit einem LIEBIG'schen Kühlrohr, verdrängt die im Kolben befindliche Luft durch Kohlensäure und erhitzt im Wasserbade, oder nöthigenfalls im Chlorcalciumbade. Nach beendigter Zersetzung lässt man im Kohlensäurestrome erkalten, sammelt etwa ausgeschiedenes Product, versetzt das Zucker, Salzsäure und bisweilen andere lösliche Zersetzungsproducte haltende Filtrat mit reinem kohlensauren Bleioxyd, so lange Aufbrausen stattfindet, erwärmt und fügt Bleiweiss (durch Fällen von Bleiessig mit Kohlensäuregas und Auswaschen bereitet) hinzu, wodurch basisch Chlorblei gefällt wird. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn sorgfältig, fügt zu dem Filtrat feuchtes phosphorsaures Silberoxyd, so lange sich dieses mit dem noch gelösten Chlorblei umsetzt, und bis die gelbe Farbe des phosphorsauren Silberoxyds sichtbar bleibt. Man filtrirt, fällt aus dem Filtrat etwas gelöstes Silber durch sehr wenig Bleiweiss, erwärmt, bis die weisse Farbe des Niederschlages in Rehfarbe übergeht, lässt erkalten, filtrirt, leitet Hydrothion in die Flüssigkeit, filtrirt wieder und verdunstet das Filtrat, welches farblosen Zucker hinterlässt, falls solcher bei Zersetzung der Glucoside gebildet war, während das 2. Zersetzungsproduct, selbst wenn es für sich in Wasser löslich ist, in der Regel durch Bleiweiss unlöslich gemacht wird.

Die beim Erwärmen des Glucosids mit Salzsäure abdestillirte Flüssigkeit enthält neben Salzsäure das etwa gebildete flüchtige Zersetzungsproduct. Man neutralisirt sie mit reinem oder kohlensaurem Baryt, erwärmt zur Zersetzung 2fach-kohlensauren Baryt's, concentrirt durch Verdunsten, entfernt durch Auskrystallisiren das meiste Chlorbarium, den Rest durch schwefelsaures Silberoxyd, und prüft das Filtrat weiter.

Aesculin wird durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Aesculetin und Zucker zerlegt. $C^{60}H^{33}O^{37} + 3HO = 2C^{18}H^{6}O^{8} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. ROCHLEDER u. SCHWARZ. ZWENGER und DELFFS geben andere Formeln.

Der Zucker bildet Krystalle, die bei 100° schmelzen, süsser als Traubenzucker, wie dieser tartersaures Kupferoxydkali reducirend. Hält nach den früheren Analysen von ROCHLEDER u. SCHWARZ (*Wien. Acad. Ber.* 10, 76) bei 100° 37,71 Proc. C, 6,92 H und 55,37 O, der Formel $C^{12}H^{12}O^{12},HO$ entsprechend, nach ihren späteren (*Wien. Acad. Ber.* 11, 334) bei 100° 40,50 Proc. C, 7,38 H und 52,12 O, was mit der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ übereinkommt. Gährungsfähig.

Amygdalin wird in Berührung mit Emulsin und Wasser in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure zerlegt. $C^{40}NH^{27}O^{22} + 4HO = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}NH$. LIEBIG u. WÖHLER (1837). Der entstehende Zucker ist mit Rechtstraubenzucker durchaus identisch. O. SCHMIDT.

Apiin zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Ausscheidung von Flocken. Beim Verdunsten des von Säuren befreiten Filtrats bleibt süsslicher Syrup, der mit tartersaurem Kupferoxydkali gekocht Kupferoxydul ausscheidet, aber beim Verbrennen nicht nach Caramel riecht, mit Bierhefe nicht in Gährung geräth, nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann und sich unter Ausscheidung gelber Flocken nur theilweis in Weingeist löst. v. PLANTA u. WALLACE sehen hierin keine Spaltung und rechnen das Apiin nicht zu den Glucosiden.

Arbutin ($C^{24}H^{16}O^{14}$) zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder in Berührung mit Emulsin in Hydrochinon (KAWALIER's Arctuvin) und Traubenzucker. KAWALIER. $C^{24}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{12}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$. STRECKER.

Der Zucker bildet Krystalle von den Eigenschaften des Traubenzuckers, die bei 100° oder im Vacuum getrocknet 36,64 Proc. C, 7,05 H und 56,31 O halten, der Formel $C^{12}H^{14}O^{14}$ entsprechend. KAWALIER (*Wien. Acad. Ber.* 9, 293).

Arnicin ($C^{70}H^{54}O^{14}$ oder $C^{48}H^{36}O^{10}$) wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Ausscheidung dunkler Flocken und Bildung eines Kupferoxyd reducirenden Stoffes zerlegt. WALZ.

Benzohelicin zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder wässrigen Alkalien (nicht durch Emulsin) in Benzoesäure, salicylige Säure und Traubenzucker. $C^{40}H^{20}O^{16} + 4HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$. PIRIA.

Bryonin zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Bryoretin, Hydrobryotin und Zucker. $C^{96}H^{80}O^{38} + 4HO = C^{42}H^{35}O^{14} + C^{42}H^{37}O^{16} + C^{12}H^{19}O^{12}$. WALZ.

Caïncin ($C^{32}H^{26}O^{14}$) zerfällt dabei in Chiococcasäure und Zucker. ROCHLEDER u. HLASIWETZ.

Chinovin wird durch weingeistige Salzsäure in Chinovasäure und Chinovinzucker zerlegt. $C^{60}H^{48}O^{16} + 2HO = C^{48}H^{38}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{10}$. HLASIWETZ.

Der *Chinovinzucker* wird aus dem nach Abscheidung der Chinovasäure übrigbleibenden salzsäurehaltigen Weingeist nach ROCHLEDER's Methode (VII, 772) oder in folgender Weise gewonnen. Man neutralisirt mit wasserfreier Soda (oder mit kohlensaurem Bleioxyd), filtrirt, wäscht mit wenig starkem Weingeist nach, destillirt den Weingeist ab und verdunstet völlig im Wasserbade. Der dicke Rückstand wird in Wasser gelöst, die vom Ungelösten abfiltrirte Lösung verdunstet, der Rückstand mit absolutem Weingeist aufgenommen und durch Verdunsten des Weingeists, nöthigenfalls durch nochmaliges Auflösen und Entfärben mit Thierkohle, rein erhalten. — Amorphe, feste, zerfliessliche Masse, von fadem, schwach bitterem Geschmack. Verliert bei anhaltendem Trocknen im Wasserbade noch etwas Wasser. Hält bei 100° 43,34 Proc. C, 7,72 H und 48,94 O, der Formel $C^{12}H^{12}O^{10}$ entsprechend. Mit Mannitan isomer oder identisch. Riecht beim Erwärmen wie Caramel; reducirt nur in concentrirter Lösung tartersaures Kupferoxydkali und löst sich völlig in Weingeist. HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 111, 118).

Chinovagerbsäure wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Chinovaroth und eine Substanz zerlegt, die sich gegen Kupfervitriol und Kalilauge wie Traubenzucker verhält. HLASIWETZ.

Chitin wird durch 12stündiges oder längeres Kochen mit einem Gemenge von 1 Maass Vitriolöl und 4 Maass Wasser unter Freiwerden von Ammoniak in amorphen Zucker und einen zweiten, nicht isolirten Stoff zerlegt. Vielleicht so: $C^{18}NH^{15}O^{12} + 4HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{6}NH^{7}O^{4}$. STÄDELER. Der Zucker ist gährungsfähig und reducirt tartersaures Kupferoxyd. BERTHELOT (*Compt. rend.* 47, 230).

Colocynthin zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Colocyntheïn und Zucker. $C^{56}H^{42}O^{23} + 2HO = C^{44}H^{32}O^{13} + C^{12}H^{12}O^{12}$. WALZ.

Convallarin wird dabei in Convallaretin und Zucker zerlegt. $2C^{34}H^{31}O^{11} + 2HO = 2C^{28}H^{28}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Walz.

Convallamarin liefert unter denselben Umständen Convallamaretin und Zucker. $C^{46}H^{44}O^{24} = C^{40}H^{36}O^{16} + \frac{1}{2} C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$. Walz.

Convolvulin und *Convolvulinsäure* werden durch Vitriolöl oder weingeistige Salzsäure, ersteres unter Aufnahme von 5 At., letztere von 2 At. Wasser in Convolvulinol und Zucker zerlegt. $C^{62}H^{53}O^{35}$ (Convolvulinsäure) $+ 2HO = C^{26}H^{25}O^{7} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$. W. Mayer. Kayser.

Convolvulinzucker. Als Kayser (*Ann. Pharm.* 51, 98) weingeistiges Convolvulin durch Einleiten von Salzsäure zerlegte und aus dem Gemenge nach 10tägigem Stehen das gebildete Convolvulinol durch Aether auszog, blieb saure Flüssigkeit zurück, die mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, filtrirt und verdunstet wurde. Dem Rückstande entzog absoluter Weingeist klebrige, durchscheinende Masse, etwas süsslich schmeckend, die alkalische Kupferoxydlösung reducirte, mit Kochsalz zusammengebracht Krystalle gab, mit Bierhefe in Gährung gerieth und auf Platinblech mit Geruch nach Zucker verbrannte. — Die durch verdünnte Schwefelsäure zerlegte Convolvulinsäure sättigte Mayer nach Entfernung des Convolvulinols mit kohlensaurem Bleioxyd, verdunstete das mit Hydrothion behandelte Filtrat auf $\frac{1}{10}$, entfernte ausgeschiedenes Convolvulin durch Schütteln mit Aether, verdunstete weiter und erhielt so braunen süsslichen Syrup, der sich beim Verbrennen, gegen alkalische Kupferlösung, Galle und Schwefelsäure, Bierhefe, Wasser, wässrigen und absoluten Weingeist wie Traubenzucker verhielt, aber mit Kochsalz keine krystallische Verbindung einging und nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Dieser Syrup in weingeistiger Lösung mit nicht überschüssigem weingeistigen Barythydrat versetzt, gab mit Einfach-Traubenzucker-Baryt (VII, 760) gleich zusammengesetzten Niederschlag. Mayer (*Ann. Pharm.* 83, 138).

Crocin wird durch verdünnte Säuren in Crocetin und Crocinzucker zerlegt. $C^{58}H^{42}O^{30}$, $\frac{1}{2}$ Aq. $+ 4\frac{1}{2}$ HO $= C^{34}H^{23}O^{11} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$.

Crocinzucker durch Zerlegung von Crocin nach VII, 772 erhalten, ist leicht krystallisirbar, süss und reducirt aus tartersaurem Kupferoxydkali halb so viel Kupferoxydul wie Rechtstraubenzucker. Rochleder u. L. Mayer (*Wien. Acad. Ber.* 29, 6).

Cyclamin gerinnt beim Erwärmen mit wässriger Salzsäure unter Bildung von Zucker und Ausscheidung eines 2. Products. de Luca.

Daphnin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Daphnetin und Zucker zerlegt. $C^{42}H^{34}O^{38} + 4HO = C^{38}H^{14}O^{18} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. Zwenger.

Datiscin liefert dabei Datiscetin und Zucker. $C^{42}H^{22}O^{24} = C^{30}H^{10}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Stenhouse.

Der Zucker wird nach Entfernung des Datiscetins und der Schwefelsäure beim Verdunsten als süsser Syrup erhalten, der nach längerem Stehen halb-krystallisch erstarrt und bei 100° tartersaures Kupferoxydkali reducirt. Stenhouse (*Ann. Pharm.* 98, 171).

Digitalin von Walz zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Digitaliretin, Paradigitaletin und Zucker. Walz nimmt hierbei 2 Phasen an. a. Zerfallen von Digitalin in Digitaletin und Zucker: $C^{56}H^{48}O^{28} + 2HO = C^{44}H^{38}O^{18} + C^{12}H^{12}O^{12}$; b. Weitere Zersetzung des Digitaletins theilweis unter Entziehung von 4 At. HO in Paradigitaletin, theilweis in Digitaliretin und Zucker. $C^{44}H^{38}O^{18} = C^{32}H^{26}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}$. — *Digitaletin* von Walz liefert bei der Zerlegung durch verdünnte Säuren die angegebenen Producte. Walz. Delffs. — Kosmann's *Digitalin* und *Digitalinsäure*, von den von Walz beschriebenen Verbindungen durch Eigenschaften und Zusammensetzung verschieden, zerfallen mit verdünnten Säuren in Digitaliretin (welches aber mit dem Digitaliretin von Walz durchaus nicht übereinkommt) und Zucker. Zersetzung des Digitalins: $C^{54}H^{45}O^{30} + 4HO = C^{30}H^{25}O^{10} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. Kosmann.

Euxanthinsäure ($C^{42}H^{18}O^{22}$, ERDMANN) ist nach W. SCHMID (*Ann. Pharm.* 93, 88) ein Glucosid, welches mit Vitriolöl in Euxanthon und Zucker zerfällt. Nach ERDMANN bilden sich dabei Euxanthon und Hamathionsäure (deren Bleisalz: $C^{14}H^{7}O^{12},SO^{3},3PbO$), beim Erhitzen der Euxanthinsäure für sich dagegen Euxanthon, $C^{40}H^{12}O^{12}$, Kohlensäure und Wasser. Letztere Zersetzung, sowie die Formel der Euxanthinsäure und des Euxanthons sprechen gegen SCHMID's Annahme, indess hat ERDMANN's Hamathionsäure allerdings einige Aehnlichkeit mit Stärkmehlschwefelsäure und andern derartigen Verbindungen. KR.

Fraxin liefert beim Erhitzen mit Säuren Fraxetin und krystallisirbaren Zucker. $C^{54}H^{30}O^{34} + 6HO = C^{30}H^{12}O^{16} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. ROCHLEDER.

Galläpfelgerbstoff zerfällt beim Kochen mit Säuren in Gallussäure und Traubenzucker. $C^{54}H^{22}O^{34} + 8HO = 3C^{14}H^{6}O^{10} + C^{12}H^{16}O^{12}$. STRECKER. Die entgegenstehenden Beobachtungen vergl. bei Galläpfelgerbstoff. — Der Zucker zeigt die Reactionen und die Zusammensetzung des Rechtstraubenzuckers. STRECKER (*Ann. Pharm.* 90, 331).

Durch 3tägiges Erhitzen von 50 Gr. Galläpfelgerbstoff mit 50 Gr. Vitriolöl und 450 Gr. Wasser bei 90° und Abfiltriren der Gallussäure wird eine schwarze zuckerhaltige Lösung erhalten, die mit kohlensaurem Blei neutralisirt, mit wenig überschüssigem Bleizucker versetzt, eingeengt, durch Hydrothion von Blei befreit und mit Thierkohle entfärbt wird. Die so erhaltene Lösung hält einen in Bezug auf Molecularrotationsvermögen, Gährung und Verhalten gegen tartersaures Kupferoxydkali mit Rechtstraubenzucker völlig übereinkommenden Zucker. BUIGNET (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 187).

Die Iodverbindung eines in den süssen Früchten sich findenden Gerbstoffs wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls unter Bildung von Rechtstraubenzucker zerlegt. BUIGNET.

Globularin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Globularetin (von dem ein Theil in Paraglobularetin, $C^{24}H^{14}O^{6}$, VII, 508, übergeht). $C^{60}H^{44}O^{38} = 2C^{24}H^{16}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{12}$. WALZ.

Glycyrrhizin zerfällt beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure in Glycyrretin und Traubenzucker. Vielleicht so: $C^{48}H^{16}O^{18} + 2HO = C^{36}H^{26}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Der nicht krystallisirbare Zucker zeigt das Verhalten des Traubenzuckers. GORUP-BESANEZ. Rotationsvermögen nicht bestimmt.

Gratiolin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gratioletin, Gratiolaretin und Zucker zerlegt. $2C^{40}H^{34}O^{14} = C^{34}H^{28}O^{10}$ (Gratioletin) $+ C^{34}H^{28}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}$. WALZ. — *Gratiosolin* zerfällt schon in Berührung mit wässrigen Säuren oder Alkalien in Gratiosoletin und Zucker ($2C^{46}H^{42}O^{25} = 2C^{40}H^{34}O^{17} + C^{12}H^{12}O^{12} + 4HO$); das entstandene *Gratiosoletin* spaltet sich beim Kochen aufs Neue in Hydrogratiosoleretin und Zucker. $2C^{40}H^{34}O^{17} = 2C^{34}H^{28}H^{11} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Ein Theil des Hydrogratiosoleretins geht unter Austritt von 2 At. Wasser weiter in Gratiosoleretin ($C^{34}H^{26}O^{9}$) über. WALZ.

Helianthsäure nennen LUDWIG u. KROMAYER (*N. Br. Arch.* 99, 1 und 285) einen in kaltem Wasser und in Weingeist unlöslichen Stoff der Samen von *Helianthus annuus*, der nicht gährungsfähig ist und tartersaures Kupferoxydkali erst nach dem Kochen mit Säuren reducirt.

Helicin zerfällt beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, oder in Berührung mit Emulsin oder Bierhefe in salicylige Säure (VI, 181) und Rechtstraubenzucker. $C^{26}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$. PIRIA. Die vollständige Einerleiheit dieses Zuckers mit Rechtstraubenzucker folgt aus SCHMIDT's Versuchen über den Salicinzucker. — *Chlorhelicin* ($C^{26}ClH^{15}O^{14}$) verhält sich ebenso, aber liefert statt der salicyligen chlorsalicylige Säure (VI, 227). PIRIA.

Helicoïdin wird durch Emulsin in Saligenin, salicylige Säure und Traubenzucker zerlegt. $C^{52}H^{34}O^{28} + 4HO = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. PIRIA.

Indican wird durch Säuren und Alkalien, *Indicanin* durch Säuren in Indiglucin (VII, 735) und andere Producte zerlegt. SCHUNCK. Vergl. beim Indican.

Jalappin zerfällt in Berührung mit verdünnten Mineralsäuren in Jalappinol und Zucker, $C^{68}H^{56}O^{32} + 11HO = C^{32}H^{31}O^{7} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$, ebenso zerfällt unter Aufnahme von 8 At. Wasser auch die 3 At. Wasser mehr enthaltende *Jalappinsäure*. W. Mayer.

Leim. Kocht man Fischleim einige Tage mit verdünnter Schwefelsäure, so wird schwefelsaures Ammoniak und ein gährungsfähiger Zucker gebildet. Gerhardt (*Traité* 4, 509). Hyaline Knorpel und Rippenknorpel liefern beim Kochen mit Salzsäure reichliche Mengen Traubenzucker. Fischer u. Bödeker (*Ann. Pharm.* 117, 111).

Lycopodienbitter von Kamp u. Bödeker reducirt nicht im unveränderten Zustande, aber nach dem Kochen mit verdünnten Säuren tartersaures Kupferoxydkali und ist daher vielleicht zu den Glucosiden zu rechnen.

Menyanthin spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel. Ludwig (*N. Br. Arch.* 108, 84).

Myronsaures Kali zerfällt in Berührung mit Myrosyn (V, 219) und Wasser unter Bildung von Senföl, Zucker und anderen Producten. Ludwig u. Lange (*Krit. Zeitsch.* 3, 577). Die Formel von L. u. L. $C^{20}NH^{19}S^{4}O^{18},KO$ ($= C^{8}NH^{5}S^{2} + KO,S^{2}O^{4} + C^{12}H^{14}O^{14}$) lautet nach Will u. Körner (*Ann. Pharm.* 119, 376) richtiger $C^{20}NH^{18}KS^{4}O^{20}$ und enthält die Elemente des Senföls, $C^{8}NH^{5}S^{2}$, Traubenzuckers, $C^{12}H^{12}O^{12}$, und 2fach-schwefelsauren Kalis $S^{2}KHO^{8}$. Auch Ludwig u. Lange fanden kein schwefligsaures, sondern schwefelsaures Kali unter den Zersetzungsproducten.

Ononin zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Formonetin und Traubenzucker. Hlasiwetz $C^{60}H^{34}O^{26} = C^{48}H^{20}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$. — Onospin zerfällt unter denselben Umständen in Ononetin und Zucker. $C^{58}H^{34}O^{24} = C^{46}H^{22}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Hlasiwetz. So drückt Limpricht (*Grundriss d. org. Chem.* Braunschw. 1854, 680) die Zersetzung aus. Hlasiwetz' Formeln vergl. beim Ononin.

Der aus Ononin und Onospin durch verdünnte Schwefelsäure gebildete Zucker bleibt nach dem Abfiltriren des 2. Zersetzungsproducts, dem Entfernen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, des überschüssigen Bleis mit Hydrothion in Lösung und wird durch Verdunsten als sehr süsser gährungsfähiger Syrup erhalten, in dem sich nach einigen Tagen krümliche Krystalle bilden, im Wasserbade zum zähen Syrup schmelzbar, der nach tagelangem Trocknen weich bleibt und alle Reactionen des Traubenzuckers zeigt. Hlasiwetz (*Wien. Acad. Ber.* 15, 153). Rotationsvermögen nicht untersucht.

Paristyphnin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Paridin und Zucker. $C^{76}H^{64}O^{36} + 4HO = C^{64}H^{56}O^{28} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Das entstandene *Paridin* zerfällt beim Kochen mit mehr verdünnter Schwefelsäure (!) in Paridol und Zucker. $C^{64}H^{56}O^{28} + 2HO = C^{52}H^{46}O^{18} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Walz.

Philyrin wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Philygenin und Traubenzucker, bei der Milchsäuregährung in Philygenin und die Zersetzungsproducte des Traubenzuckers zerlegt. $C^{54}H^{34}O^{22} + 2HO = C^{42}H^{24}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Bertagnini.

Der Zucker krystallisirt aus der von Philygenin und der Salzsäure (durch kohlensaures Bleioxyd) befreiten Lösung nach dem Verdunsten und Wiederaufnehmen mit Weingeist in Warzen von den Eigenschaften des Traubenzuckers. Bertagnini (*Ann. Pharm.* 92, 110).

Phlorhizin wird durch verdünnte Säuren, nicht durch Emulsin zerlegt und liefert Phloretin und Zucker. Stas. $C^{42}H^{24}O^{20} + 2HO = C^{30}H^{14}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Strecker. — *Phloretin* zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Phloretinsäure (VI, 661) und Phloroglucin (VII, 528). $C^{30}H^{14}O^{10} + 2HO = C^{18}H^{10}O^{6} + C^{12}H^{6}O^{6}$. Hlasiwetz.

Der Phlorhizinzucker ist schwierig krystallisirbar und zeigt die Eigenschaften und die Zusammensetzung des krystallisirten Traubenzuckers. Stas

(*Ann. Pharm.* 30, 200). Er reducirt ebensoviel Kupferoxyd wie Rechtstraubenzucker. ROSER (*Ann. Pharm.* 74, 178).

Pinipicrin zerfällt beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Säuren in Ericinol und Zucker. $C^{44}H^{36}O^{22} + 4HO = C^{20}H^{16}O^{2} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. KAWALIER. — *Ericolin* liefert mit verdünnten Säuren dieselben Producte nach anderen Verhältnissen. $C^{68}H^{55}O^{41} + 9HO = C^{20}H^{16}O^{2} + 4C^{12}H^{12}O^{12}$. ROCHLEDER u. SCHWARZ.

Der aus Pinipicrin entstehende Zucker ist wegen Gehalts an fremden Substanzen nicht krystallisirbar, bei 100° weich, bei Mittelwärme fest und spröde, leicht zum gelblichen Pulver zerreiblich, das 2 Proc. Asche und nach Abzug derselben 39,06 Proc. C, 6,62 H und 54,32 O hält, etwa der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ entsprechend. KAWALIER (*Wien. Acad. Ber.* 11, 352).

Populin zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Benzoesäure, Saliretin und Traubenzucker. PIRIA. $C^{40}H^{22}O^{16} + 6HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{2} + C^{12}H^{12}O^{12}$.

Prophetin wird durch Kochen mit Salzsäure in Propheretin und Zucker zerlegt. $C^{46}H^{36}O^{14} = C^{40}H^{30}O^{8} + \frac{1}{2}\, C^{12}H^{12}O^{12}$. WALZ.

Quercitrin wird durch verdünnte Schwefelsäure in Quercetin und Quercitrinzucker zerlegt. RIGAUD. $C^{70}H^{36}O^{40} + 4HO = C^{46}H^{16}O^{20} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. HLASIWETZ. — *Quercetin* zerfällt beim Kochen mit Kalilauge weiter in Quercetinsäure und Phloroglucin (VII, 518). HLASIWETZ. Bei der Zerlegung von *Alphaquercetin* werden dieselben Producte, aber in anderem Verhältniss erhalten. $C^{58}H^{20}O^{24} + 4HO = C^{34}H^{12}O^{16} + 2C^{12}H^{6}O^{6}$. HLASIWETZ.

Quercitrinzucker wird nach dem Abfiltriren des Quercetins, Entfernen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, Verdunsten im Wasserbade, Entfärben mit Thierkohle und Wiederverdunsten als hellgelber Syrup erhalten, der nach einigen Tagen über Vitriolöl krystallisch erstarrt. Schmeckt süsser als Rechtstraubenzucker. Dreht nicht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls. Hält im Vacuum getrocknet 34,78 Proc. C, 7,24 H und 57,98 O, der Formel $C^{12}H^{12}O^{12},3HO$ (Rechnung 34,65 C, 7,47 H) entsprechend. Reducirt aus tartersaurem Kupferoxydkali beim Erwärmen sogleich Oxydul in gleicher Menge wie Rechtstraubenzucker. RIGAUD (*Ann. Pharm.* 90, 195).

SCHUNCK's *Rubiansäure*, $C^{52}H^{29}O^{27}$, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, mit wässrigen Alkalien und in Berührung mit Wasser und Erythrozym in Alizarin und Zucker. $C^{52}H^{29}O^{27} + 5HO = 2C^{14}H^{5}O^{4}$ (Alizarin nach SCHUNCK vergl. VII, 131) $+ 2C^{12}H^{12}O^{12}$. — Die mit der vorigen vielleicht identische *Ruberythrinsäure* ROCHLEDER's, $C^{72}H^{40}O^{40}$ oder $C^{56}H^{31}O^{31}$, liefert beim Erhitzen mit Salzsäure dieselben Producte. Entweder: $C^{72}H^{40}O^{40} = C^{12}H^{12}O^{12} + 3C^{20}H^{6}O^{6} + 10HO$, oder $C^{56}H^{31}O^{31} = 2C^{20}H^{6}O^{6} + 1\frac{1}{3}\, C^{12}H^{12}O^{12} + 3HO$ ROCHLEDER.

Bei der complicirten Zersetzung von SCHUNCK's *Rubian* durch dieselben Stoffe und durch Chlor wird ebenfalls Zucker neben verschiedenen anderen Producten erhalten. So verhalten sich auch *Rubihydran* und *Rubidehydran*. SCHUNCK.

Salicin wird in Berührung mit Emulsin in Saligenin (VII, 179) und Traubenzucker zerlegt. $C^{26}H^{18}O^{14} + 2HO = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$. PIRIA. Der Zucker ist durchaus einerlei mit Rechtstraubenzucker. SCHMIDT. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird statt des Saligenin's (VI, 178) Saliretin erhalten. PIRIA.

Saponin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Sapogenin und Saponinzucker oder Traubenzucker zerlegt. OVERBECK. ROCHLEDER u. SCHWARZ. Vergl. VII, 521; die muthmassliche Zersetzungsformel beim Saponin. — Das (mit Saponin nach BOLLEY identische) Senegin liefert ausser Sapogenin einen tartersaures Kupferoxydkali reducirenden Stoff. BOLLEY.

Saponinzucker bleibt nach dem Abfiltriren des Sapogenins, Entfernen der Säure mit kohlensaurem oder Bleioxydhydrat, des überschüssigen Bleis mit Hydrothion in Lösung und wird nach dem Behandeln mit Thierkohle und Verdunsten als fader, gelbbrauner Rückstand erhalten, leicht löslich in Was-

ser. Rochleder u. Schwarz (*Wien. Acad. Ber.* 11, 339). — Bei Zerlegung von Saponin mit verdünnter Schwefelsäure bleibt nach Entfernung des Sapogenins und der überschüssigen Säure Traubenzucker in Lösung, der beim Verdunsten krystallisirt, süss schmeckt und alkalisches Kupferoxyd in der Kälte reducirt. Overbeck (*N. Br. Arch.* 77, 135). Bolley gelang die Bestimmung des Saponinzuckers (mit alkalischem Kupferoxyd?) nicht (*Ann. Pharm.* 91, 120). Crawfurd erhielt durch verdünnte Schwefelsäure aus Saponin Gummi, aber keinen Zucker (*Pharm. Viertelj.* 6, 361). — Hält nach Rochleder u. Schwarz bei 100° 41,99 Proc. C, 6,55 H und 51,46 O, der Formel $C^{12}H^{11}O^{11}$ entsprechend.

Scammoniumharz ($C^{68}H^{56}O^{32}$) und *Scammonsäure* ($C^{68}H^{56}O^{32},3HO$) zerfallen beim Kochen mit verdünnten Säuren (oder mit Barytwasser) in Scammonolsäure und Zucker. $C^{68}H^{56}O^{32} + 10HO = C^{32}H^{30}O^{6} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$. Also wie Jalappin (VII, 776) mit dem Unterschiede, dass statt des dem Jalappinol entsprechenden Products, (welches durch starke Basen in Jalappinolsäure übergeht) ein solches mit 1 At. Wasser mehr auftritt. Spirgatis. Ueber die (höchst wahrscheinliche) Identität des Scammoniumharzes mit dem Jalappin vergl. bei den Verb. mit 32 C.

Der Zucker bleibt nach Abscheidung der Scammonolsäure und Schwefelsäure in Lösung und wird in süssen, blumenkohlartig gruppirten Blättchen erhalten, die sich gegen Kupfervitriol und Kalilauge, beim Erhitzen und bei der Gährung wie Traubenzucker verhalten. Spirgatis (*Ann. Pharm.* 116, 305).

Smilacin zerlegt sich beim Kochen mit Salzsäure langsam unter Ausscheidung einer Gallerte und Bildung von Zucker. O. Gmelin. Delffs. Walz.

Solanin zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Solanidin und Traubenzucker. $C^{86}NH^{70}O^{32} + 6HO = C^{50}NH^{40}O^{2} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$. Zwenger u. Kind. O. Gmelin.

Der Zucker ist gut krystallisirbar, zeigt die Reactionen des Rechtstraubenzuckers und dessen Zusammensetzung. Zwenger u. Kind (*Ann. Pharm.* 118, 149). Rotationsvermögen nicht bestimmt.

Thujin wird durch Erhitzen seiner weingeistigen Lösung mit verdünnten Säuren in Thujetin und Zucker zerlegt. $C^{40}H^{22}O^{24} + 4HO = C^{28}H^{14}O^{16} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Bei kürzerem Erwärmen kann statt des Thujetin's auch Thujigenin, $C^{28}H^{12}O^{14}$, entstehen. — Beim Erhitzen von Thujin mit Barytwasser entstehen Thujetinsäure und Zucker. $C^{40}H^{22}O^{24} + HO = C^{28}H^{11}O^{13} = C^{12}H^{12}O^{12}$. Rochleder u. Kawalier.

Hat man Thujin mit Säuren zerlegt, so bleibt der Zucker nach Entfernung des Thujetins und der Schwefelsäure (mit kohlensaurem Baryt) in Lösung und wird durch Verdunsten und Trocknen bei 100° als farblose, nach dem Erkalten zu weissem Pulver zerreibliche Masse erhalten, die 39,83 Proc. C und 6,81 H enthält, der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ entsprechend, deren wässrige Lösung selbst nach mehrmonatlichem Stehen nicht krystallisirt und die ebensoviel Kupferoxyd reducirt wie Rechtstraubenzucker. Der süsse, durch Barytwasser gebildete Zucker, von derselben Zusammensetzung, erstarrt (nach Entfernung des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure, der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleiessig, des Bleis mit Hydrothion) nach dem Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade und kurzem Stehen krystallisch. Rochleder u. Kawalier (*Wien. Acad. Ber.* 29, 12).

Xanthorhamnin wird durch verdünnte Säuren beim Kochen in Rhamnetin und Zucker zerlegt. $C^{46}H^{28}O^{28} + 6HO = C^{22}H^{10}O^{10} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. Gellatly.

Sorbin.

$C^{12}H^{12}O^{12}$ oder $C^{24}H^{24}O^{24}$.

Pelouze. *Compt. rend.* 34, 377; *N. Ann. Chim. Phys.* 35, 222; *N. J. Pharm.* 21, 321; *Ann. Pharm.* 83, 47; *J. pr. Chem.* 56, 21; *Pharm. Centr.* 1852, 257.

Findet sich in den reifen Vogelbeeren, den Früchten von *Sorbus Aucuparia* (VIII, 17). BYSCHL (*N. Repert.* 3, 4) gelang es nicht, aus frischem Vogelbeersaft Sorbinkrystalle zu erhalten, doch fand er statt dessen einen amorphen, in Weingeist leicht löslichen, gährungsunfähigen Zucker, BYSCHL's *amorphes Sorbin.*

Darstellung. Der ausgepresste Saft von gegen Ende September gesammelten Vogelbeeren 13 bis 14 Monate sich selbst überlassen, bildet Absätze und Vegetationen und klärt sich endlich wieder. Die abgegossene klare Flüssigkeit, zum dicken Syrup verdunstet, scheidet wiederholt Krystalle ab, die durch 2maliges Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle rein erhalten werden.

Eigenschaften. Farblose durchsichtige harte Krystalle des 2-gliedrigen Systems. Fig. 53, ohne i und α. Rhombische Säule y, deren Kanten grade abgestumpft durch p und m; dazu die grade Endfläche t; zwischen t und m das horizontale Prisma u, und zwischen y und m ein zweites rhombisches Prisma y'. — y : y über p = 142° 53′ (beob.); u : u über t = 141° 11′ (beob.); u : u über m = 38° 49′ (ber.); y : y über m = 37° 7′ (ber.) = 36° 26′ (beob.); y : p = 161° 26′ (berechn.); y : m = 108° 33′ (ber.) = 108° 10′ (beob.); y′ : y = 164° 20′ (beob.); u : t = 160° 35′ (ber.); u : m = 109° 24′ (ber.); y : u = 96° 4′ (ber.) = 96° 32′ (beob.). BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 222).

Kracht zwischen den Zähnen. Ebenso süss wie Rohrzucker. Spec. Gew. 1,654 bei 15°. Molecularrotationsvermögen links $[\alpha]j$ = 46,9° bei 7° Temp., wenig oder kaum veränderlich mit der Temperatur und ebenso stark in frisch bereiteter Lösung. BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 252). — Hält C, H und O nach gleichen Atomen, ist also wohl $C^{12}H^{12}O^{12}$. PELOUZE.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* saures Wasser und verwandelt sich bei 150 bis 180° nach einiger Zeit in eine dunkelrothe Masse, die hauptsächlich PELOUZE's *Sorbinsäure* hält. [Verschieden von HOFMANN's Sorbinsäure (*Ann. Pharm.* 110, 129).] Löst man den in Wasser, wässrigen Säuren und Weingeist unlöslichen Rückstand in wässrigem Ammoniak oder Kali, so fällt Salzsäure aus der dunkelbraunen Lösung amorphe dunkelrothe Flocken, die nach dem Trocknen bei 120 bis 150° 57,96 Proc. C, 5,51 H und 36,53 O halten, nach PELOUZE der Formel $C^{32}H^{18}O^{15}$ entsprechend. Diese fällen nach dem Auflösen in Ammoniakwasser aus Metallsalzen gefärbte Niederschläge, von denen der mit Bleisalzen erhaltene 51,35 Proc. Bleioxyd hält, nach PELOUZE = $C^{32}H^{18}O^{15},3PbO$. — 2. Sorbin schmilzt bei raschem Erhitzen auf Platinblech und *verbrennt* mit Geruch nach Caramel. — 3. Es wird durch heisse *Salpetersäure* in Oxalsäure verwandelt. PELOUZE. Durch Oxydationsmittel wird aus Sorbin auch Traubensäure (V, 445) erhalten. DESSAIGNES (*Par. Soc. Bull.* 1861, 32). — 4. Wird durch Erhitzen mit *verdünnten Säuren* nicht verändert, durch *Vitriolöl* rothgelb gefärbt, beim Erhitzen verkohlt. PELOUZE. Bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender *Salzsäure* wird es nach Art des Traubenzuckers (VII, 749) in Humussubstanzen verwandelt. BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 252). — 5. Beim Erhitzen von Sorbin mit *Tartersäure* auf 100° wird wenig einer den Sacchariden (VII, 750) angehörenden Verbindung erhalten, deren Kalksalz tartersaures Kupferoxydkali reducirt. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 82). — 6. Bräunt sich beim Erhitzen mit *Kalilauge* mit Caramelgeruch.

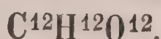
Ebenso wirken Kalk, Barythydrat und Bleioxyd beim Erhitzen. — 7. Die Lösung von *Kupferoxydhydrat* in wässrigem Sorbin und das mit *tartersaurem Kupferoxydkali* versetzte wässrige Sorbin scheiden beim Stehen oder Erwärmen Oxydul aus. — 8. Nicht gährungsfähig mit *Bierhefe*, PELOUZE, auch nicht nach dem Erhitzen mit Säuren, aber erleidet in Berührung mit *Käs* und *Kreide* bei 40° hingestellt eine Zersetzung, bei welcher viel Milchsäure, auch Weingeist und Buttersäure gebildet werden, ohne dass vorher ein gährungsfähiger Zucker auftritt. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 350).

Verbindungen. Löst sich in etwa $^1/_2$ Th. kaltem *Wasser*. Die conc. Lösung zeigt bei 15° 1,372 spec. Gew. Bildet mit *Kochsalz* eine in Würfeln krystallisirende Verbindung. — Wässriges Sorbin löst *Kalk-* und *Barythydrat;* erstere Lösung scheidet beim Erhitzen Flocken ab, wobei zugleich Zersetzung eintritt.

Sorbin-Bleioxyd. — Wässriges Sorbin löst Bleioxyd, es fällt Bleiessig nicht, aber scheidet auf Zusatz von Ammoniak weissen Niederschlag aus, der beim Trocknen nach Caramel riecht und 74,5 Proc. Bleioxyd hält, der Formel $C^{12}H^9O^9,4PbO$ (Rechnung 74,4 Proc. PbO) entsprechend. PELOUZE.

Wässriges Sorbin löst *Kupferoxydhydrat.* — Es löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem *Weingeist*. PELOUZE.

Inosit.


$C^{12}H^{12}O^{12}$.

J. SCHERER. *Ann. Pharm.* 73, 322; *J. pr. Chem.* 50, 32; *Pharm. Centr.* 1850, 422; *N. J. Pharm.* 18, 71; *Lieb. Kopp* 1850, 537. — *Würzb. medic. Verhandl.* 1851, 2, 212; *Ann. Pharm.* 81, 375; *J. pr. Chem.* 54, 405; *Pharm. Centr.* 1852, 192; *Lieb. Kopp* 1851, 552.

VOHL. *Ann. Pharm.* 99, 125; Ausz. *J. pr. Chem.* 69, 299; *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 380. — *Ann. Pharm.* 101, 50; *J. pr. Chem.* 70, 489; *Chem. Centr.* 1857, 356; zugleich mit der 1. Abh.: *Lieb. Kopp* 1856, 667. — *Ann. Pharm.* 105, 330; Ausz. *J. pr. Chem.* 74, 125; *Chem. Centr.* 1858, 446; *Lieb. Kopp* 1858, 489.

CLOETTA. *Züricher Naturf. Verhandl.* 3, 402 u. 4, 174; *Ann. Pharm.* 99, 289; *J. pr. Chem.* 66, 211 u. 70, 112; Ausz. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 369; *Chem. Gaz.* 1856, 61; *Lieb. Kopp* 1855, 747 und 1856, 708.

Inosin. Phaseomannit. 1850 von SCHERER entdeckt. — Als *Phaseolin* bezeichnet E. SIMON (*N. Br. Arch.* 29, 186) einen aus dem weingeistigen Extract weisser Bohnen durch Aether ausgezogenen Stoff, der mit Emulsin ein flüchtiges Oel erzeugt.

Vorkommen. Im Herzmuskel. SCHERER. In Lunge, Nieren, Leber und Milz vom Ochsen, CLOETTA, auch im Gehirn. W. MÜLLER. In den menschlichen Nieren und im Harn eines an *Morbus Brightii* leidenden Mannes. CLOETTA. Höchstens zu $^1/_{10}$ Proc. Viele andere Theile des Thierkörpers sind vergeblich auf Inosit untersucht. Vergl. VIII, 80, 205, 489 und 512. — In den grünen Schnittbohnen, den unreifen Früchten von *Phaseolus vulgaris* (zu $^3/_4$ Proc.). VOHL.

Darstellung. Aus Organen des Thierkörpers. 1. Man erschöpft Herzmuskel oder andere Organe, die Inosit halten, mit Wasser, wie V, 367 behufs Darstellung von Kreatin angegeben, fällt aus der

Flüssigkeit durch Barytwasser phosphorsaure Salze, verdunstet das Filtrat und lässt das Kreatin herauskrystallisiren. Die Mutterlauge wird zur Entfernung des gelösten Baryts mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, nach Entfernung des schwefelsauren Baryts erhitzt, so lange noch flüchtige Säuren übergehen, dann zur völligen Abscheidung dieser und der Milchsäure wiederholt mit Aether geschüttelt, so lange dieser noch etwas aufnimmt. Man versetzt die vom Aether getrennte Flüssigkeit mit Weingeist bis zur beginnenden Trübung, entfernt nach einiger Ruhe das ausgeschiedene schwefelsaure Kali und vermischt das Filtrat mit mehr Weingeist, wo Krystalle von Inosit und von schwefelsaurem Kali erhalten werden. Erstere trennt man durch Auslesen, Auflösen in wenig warmem Wasser, wo das schwerer lösliche Kalisalz zurückbleibt und reinigt sie durch Umkrystallisiren. SCHERER. — 2. Man lässt die frischen gehackten Gewebe unter öfterem Umrühren 24 Stunden am kühlen Orte mit Wasser übergossen stehen, trennt die Flüssigkeit, presst den Rückstand aus, erhitzt erstere zur Abscheidung von Eiweiss und Blutroth unter Zusatz von etwas Essigsäure, colirt, verdunstet im Wasserbade auf ein Zehntel, fällt mit Bleizucker, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Bleiessig, wo Inosit, und wenn diese vorhanden, Harnsäure, Cystin und andere Stoffe in Verbindung mit Bleioxyd niederfallen. Der Niederschlag wird nach einigem Auswaschen mit Hydrothion unter Wasser zerlegt, worauf aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit zuweilen Harnsäure, dann nach dem Einengen im Wasserbade und Hinzufügen von Weingeist bis zur Trübung Inosit krystallisirt. CLOETTA. Auch kann man dem zum Ausziehen benutzten Wasser sogleich Bleizucker zusetzen. W. MÜLLER. — 3. Man versetzt die durch Eindampfen concentrirte Flüssigkeit, aus der Inosit abgeschieden werden soll, kochend heiss mit 3 bis 4 Maass Weingeist; entsteht hierbei ein starker, am Boden des Gefässes haftender Niederschlag, so decanthirt man heiss, entsteht eine nicht klebende, flockige Fällung, so filtrirt man durch einen zuvor erhitzten Trichter die heisse Lösung ab und lässt 24 Stunden stehen, wo sich Inositkrystalle absetzen. Diese werden mit wenig kaltem Weingeist gewaschen. Wird die durch heissen Weingeist entstandene Fällung in wenig kochendem Wasser gelöst und wie die erste Flüssigkeit behandelt, so erhält man noch mehr Inosit. — Falls sich aus der erkalteten Lösung kein Inosit ausgeschieden, befördert man die Krystallisation durch Zusatz von Aether, bis beim Umschütteln Trübung bleibt. COOPER LANE (*Ann. Pharm.* 117, 118).

Aus grünen Bohnen. Man hängt die auf der Bohnenmühle zerschnittenen Früchte im Presssacke eine halbe Stunde in kochendes Wasser oder in Wasserdampf, wodurch das Pressen ermöglicht wird, presst sie aus, verdunstet die Flüssigkeit zum Syrup und versetzt diesen mit Weingeist bis zur bleibenden Trübung. Die angeschossenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. VOHL. Früher zerstörte VOHL den Zucker der Bohnen zuvor durch Gährung.

Eigenschaften. Aus krystallisirtem Inosit wird durch Trocknen bei 100° oder im Vacuum wasserfreier Inosit als weisse, verwitterte

Masse erhalten, die erst bei einer 210° übersteigenden Temperatur zur farblosen Flüssigkeit schmilzt und bei raschem Erkalten krystallisch, bei langsamem Erkalten zur amorphen Masse erstarrt ohne Gewichtsverlust und weitere Veränderung. SCHERER. Aus wässrigem Inosit scheiden sich beim Erkalten bis unter 0° weisse undurchsichtige Krystalle der wasserfreien Verbindung. VOHL. Schmeckt rein süss. Ohne Rotationsvermögen. VOHL.

Bei 100° oder im Vacuum.			SCHERER.	VOHL.	CLOETTA.
12 C	72	40,00	40,12	40,03	40,00
12 H	12	6,66	6,69	6,68	6,71
12 O	96	53,34	52,12	53,29	53,29
$C^{12}H^{12}O^{12}$	180	100,00	100,00	100,00	100,00

VOHL untersuchte Inosit aus Bohnen.

Zersetzungen. 1. Nachdem der entwässerte Inosit über 210° geschmolzen ist, entwickelt er bei stärkerem *Erhitzen* unter Aufblähen Gase, die mit blassblauer Flamme brennen, verkohlt darauf, brennt nun hellleuchtend und lässt leicht verbrennliche Kohle. SCHERER. Er stösst bei raschem Erhitzen zu Thränen reizende Dämpfe aus und verbreitet Geruch nach gebranntem Zucker. VOHL. — 2. Wässriger Inosit wird durch *Ozon* nicht verändert. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 110, 103). — 3. Die Auflösung von Inosit in verdünnter *Salpetersäure* entwickelt erst bei ziemlicher Concentration salpetrige Säure und hält nach dem Verdunsten zur Trockne Oxalsäure gebildet. Aus der mit kohlensaurem Kalk von Oxalsäure befreiten wässrigen Lösung des Rückstandes scheiden sich beim Stehen prächtig purpurrothe Flocken, löslich in verdünrten Säuren und unverändert fällbar durch Ammoniak. VOHL. Verdunstet man wässrigen Inosit mit Salpetersäure fast bis zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Ammoniak und etwas Chlorcalciumlösung und verdunstet wieder, so bleibt ein rosaroth gefärbter Rückstand. So lässt sich noch $1/2$ Milligr. Inosit erkennen. SCHERER. VOHL. Aus der ohne Gasentwicklung erfolgenden Lösung von Inosit in kalter oder kochender *Salpetersäure* von 1,52 spec. Gew. fällt Vitriolöl Nitroinosit. VOHL. — 4. Löst sich in kaltem oder bis auf 100° erhitztem *Vitriolöl* ohne Färbung und schwärzt sich erst bei noch höherer Temperatur unter Entwicklung schwefliger Säure. VOHL. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Inosit nicht verändert. SCHERER. VOHL. — 5. Wird durch Kochen mit conc. *Kalilauge* oder mit *Barytwasser* nicht verändert und färbt sich nicht dabei. SCHERER. VOHL. — 6. Die mit *Kupfervitriol* vermischte wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Kalilauge bläulichgrünen Niederschlag aus, der durch überschüssiges Kali schnell verschwindet. Die Lösung scheidet beim Kochen kein Kupferoxydul, aber nach mehrtägigem Stehen lichtblauen Niederschlag aus. SCHERER. Beim Erhitzen mit *tartersaurem Kupferoxydkali* bildet wässriger Inosit grüne Lösung, aus der sich ein lockerer grüner Niederschlag scheidet, während die überstehende Flüssigkeit wieder blau wird. Nach dem Abfiltriren desselben zeigt das Filtrat beim Erhitzen denselben Farbenwechsel. CLOETTA. Der wenig auffallende Farben-

wechsel, den das dunkellasurblaue Gemisch von Inosit und tartersaurem Kupferoxydkali beim Erhitzen zeigt, rührt von Spuren fremder Substanz her, ebenso das Entstehen des Niederschlages. VOHL. — 7. Inosit ist nicht der *Weingährung* fähig. SCHERER. Er geht in Berührung mit *Käs, Fleisch* oder faulenden *Membranen* und Kreide in Milchsäuregährung über, wobei Kohlensäure, Milchsäure und Buttersäure gebildet werden. SCHERER. VOHL.

Verbindungen. — Mit Wasser. — Gewässerter Inosit. $C^{12}H^{12}O^{12}$, 4HO. Wird aus conc. Lösungen in zolllangen, mehrere Linien dicken, dem Gips ähnlichen Tafeln erhalten. VOHL. 2- und 1-gliedrige Krystalle, meist blumenkohlartig. SCHERER. 2- und 2-gliedrige Säulen mit Winkeln von 138° 52′ und 41° 8′. CLOETTA. Spec. Gew. 1,1154 bei 5°. VOHL. Die Krystalle werden in trockner Luft, im Vacuum über Vitriolöl oder bei 100° undurchsichtig weiss und verlieren 16,6 Proc. Krystallwasser (4 At. = 16,66 Proc.), indem sie sich in wasserfreien Inosit verwandeln. SCHERER. VOHL. CLOETTA.

Gewässerter Inosit löst sich in 6 Th. Wasser von 19°, VOHL, in $6\frac{1}{2}$ Th. von 24°. CLOETTA. Die conc. Lösung von 1,0548 spec. Gew. bei 19° ist nicht syrupartig und nicht der freiwilligen Zersetzung unterworfen. VOHL.

Wässriger Inosit löst *Kochsalz* und *Chlorkalium*, die beim Verdunsten gesondert krystallisiren. VOHL.

Fällt *Bleizuckerlösung* nicht. Aus wässrigem Inosit scheidet *Bleiessig* durchsichtige Gallerte, die nach einigen Augenblicken kleisterartig weiss wird, nach dem Auswaschen mit Wasser und Weingeist zur gelben zerreiblichen Masse austrocknet und bei 100° 76,5 Proc. Bleioxyd hält, der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$,5PbO (Rechnung 75,6 Proc. PbO) entsprechend. CLOETTA. Genauer passt die Formel $C^{12}H^{11}PbO^{12}$,4PbO, die 1 At. Wasser weniger hält. KR. VOHL erhielt kein Bleisalz von constanter Zusammensetzung.

Löst sich wenig in kaltem, mehr in kochendem wässrigen *Weingeist*, nicht in absolutem. Löst sich nicht in *Aether*.

Nitroinosit.



$$C^{12}N^6H^6O^{36} = C^{12}X^6H^6O^{12}.$$

VOHL. A. a. O.

Inosin hexanitrique.

Man trägt entwässerten Inosit in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. und fällt die Lösung mit Vitriolöl. Die je nach der innegehaltenen Temperatur sich als Pulver oder in krystallisch erstarrenden Oeltropfen ausscheidende Masse wird mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Rhomboëder, die häufig einige Linien lang werden. Schmilzt beim Erhitzen zum Oel, das zur amorphen, nach einigen Tagen krystallisch werdenden Masse erstarrt. Unveränderlich an trockner und feuchter Luft.

			Vohl.
12 C	72	16,00	16,08
6 N	84	18,67	18,58
6 H	6	1,33	1,41
36 O	288	64,00	63,93
$C^{12}X^6H^6O^{12}$	450	100,00	100,00

Verpufft bei raschem *Erhitzen* ohne Rückstand und detonirt unter dem Hammer. — Wird durch Erwärmen mit conc. Säuren zerlegt. — Löst sich in kalter oder erwärmter *Kalilauge* mit dunkelbrauner Farbe, unter Freiwerden von Ammoniak. Die alkalische Lösung scheidet aus tartersaurem Kupferoxydkali Oxydul, aus ammoniakalischem Silbersalpeter Metallspiegel. — Nitroinosit zeigt beim Behandeln mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium die Färbung des Inosits (VII, 782).

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist*.

Scyllit.

Städeler u. Frerichs. *J. pr. Chem.* 73, 48; *Chem. Centr.* 1858, 372; *Chem. Gaz.* 1858, 281; *Lieb. Kopp* 1858, 550.

Vorkommen. Am reichlichsten in den Nieren des Rochen und Hayfisches, ausserdem in der Leber und Milz des ersteren und in der Leber und den Kiemen des letzteren. In den Nieren des Dornhays.

Darstellung. Man rührt die mit grobem Glaspulver zerriebenen Organe der obigen Fische mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Maass Weingeist an, presst aus, behandelt den Rückstand nochmals mit wenig Weingeist, filtrirt und verdunstet die Auszüge. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, von Fett und ungelösten gallertartigen Materien abfiltrirt, zum Syrup verdunstet und mit heissem absoluten Weingeist übergossen 24 Stunden hingestellt, wodurch Harnstoff, zuweilen auch Leucin, Tyrosin und andere Stoffe in Lösung gehen und eine braune Masse abgeschieden wird. Diese wird in Wasser gelöst der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis sich Krystalle abgeschieden haben, die man von der Mutterlauge und dem gleichfalls angeschossenen Kochsalz, vom letztern durch Auslesen trennt. Die Krystalle, welche entweder Taurin oder Scyllit, oder ein Gemenge beider sind, in mässig concentrirter Lösung mit Bleiessig versetzt, liefern unlösliches Scyllit-Bleioxyd, das unter Wasser mit Hydrothion zerlegt wird. Aus der wässrigen, von Schwefelblei getrennten Lösung wird der Scyllit durch Verdunsten oder durch langsamen Zusatz von Weingeist krystallisirt erhalten.

Eigenschaften. Isolirte, gut ausgebildete, lebhaft glasglänzende Säulen oder Tafeln des 2- und 1gliedrigen Systems, deren Basis auf die scharfe Kante aufgesetzt ist; bei rascher Abscheidung dem Inosit ähnlich. Schwach süsslich. Luftbeständig. Neutral.

Zersetzungen. Schmilzt schwierig beim *Erhitzen* im Glasrohr, verkohlt unter Aufblähen, mit Geruch nach Caramel und Entwicklung saurer Dämpfe. — *Verbrennt* auf Platinblech mit Flamme und lässt leicht verbrennliche Kohle. — Wird durch kaltes oder gelinde

erwärmtes *Vitriolöl* nicht verändert, beim Erhitzen unter gelber, endlich rothbrauner Färbung der Lösung und Freiwerden von schwefliger Säure zerlegt. — Färbt kochende *Natronlauge* nicht und reducirt *Kupferoxydkali* nicht. — Zeigt gegen *Salpetersäure*, *Ammoniak* und *Chlorcalcium* nicht das Verhalten des Inosits (VII, 782).

Löst sich schwerer in *Wasser* als Inosit; nicht in kalter und langsam in kochender *Salpetersäure* von 1,3 spec. Gew., durch Weingeist unverändert fällbar. — Wird aus wässriger Lösung durch *Bleiessig* kleisterähnlich, durch Bleizucker nicht gefällt. Unlöslich in absolutem *Weingeist* und fällbar durch Weingeist aus der wässrigen Lösung.

Zuckerartige Stoffe $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Mannit.



$C^{12}H^{14}O^{12}$.

PROUST. *N. Gehl.* 2, 83; *Ann. Chim.* 57, 143.
BUCHHOLZ. *Taschenbuch* 1809, 150.
A. VOGEL. *Schw.* 37, 365.
BRENDECKE. *N. Br. Arch.* 16, 49.
FAVRE. *N. Ann. Chim. Phys.* 11, 71; *J. pr. Chem.* 32, 362.
KNOP u. SCHNEDERMANN. *Ann. Pharm.* 49, 243. — *Ann. Pharm.* 51, 132; *J. pr. Chem.* 32, 411.
LEUCHTWEISS. *Ann. Pharm.* 53, 128.
STRECKER. *Ann. Pharm.* 73, 68; 92, 80.
A. KNOP. *Pharm. Centr.* 1849, 801; 1850, 49; *Ann. Pharm.* 74, 347; *J. pr. Chem.* 48, 362.
BERTHELOT. Verbind. mit Säuren: *Compt. rend.* 42, 1111; *J. pr. Chem.* 69, 450; *Chem. Centr.* 1856, 625; Ausf. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 297; Ausz. *Lieb. Kopp* 1856, 652. — Gährung: *Compt. rend.* 43, 238; *N. J. Pharm.* 30, 269; *J. pr. Chem.* 69, 454; *Chem. Centr.* 1856, 749; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 50, 322; Ausz. *Lieb. Kopp* 1856, 664 und 1857, 509. — Vorkommen: *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 83. — Löslichkeit des Kalks in Mannit: *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 173. — *Chim. organ.* Paris 1860. Vol. 2.
UBALDINI. *Compt. rend.* 45, 1016; *N. J. Pharm.* 37, 56; *J. pr. Chem.* 74, 221; *Chem. Centr.* 1858, 175; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 213; *Cimento* 7, 113.
DE LUCA. *Compt. rend.* 47, 295; *N. J. Pharm.* 34, 353; *J. pr. Chem.* 77, 457.
GORUP-BESANEZ. *Ann. Pharm.* 118, 257.

Mannazucker. — Von PROUST 1806 entdeckt. — Bildet einen Bestandtheil der aus *Fraxinus rotundifolia*, *Ornus* und *excelsior* ausfliessenden Manna, nach LEUCHTWEISS (*Ann. Pharm.* 53, 127) 42,6 Proc. der *Manna canellata*, 37,6 Proc. der *M. canellata in fragmentis*, 32 Proc. der *M. calabrina*. — Findet sich in der Manna der Cap Verdischen Inseln, BERTHELOT, in der durch den Stich von *Aphis Evonymi* erzeugten Manna des Spindelbaumes, LASSAIGNE (*J. Pharm.* 4, 526), im Honigthau der Linde, LANGLOIS *J. pr. Chem.* 29, 444), REINSCH (*Jahrb. pr. Pharm.* 14, 153), im *Lactucarium*, LUDWIG (*N. Br. Arch.* 50, 1), AUBERGIER. — Zweifelhaft bleibt, ob Mannit enthalten: die Manna von *Pinus picea*, welche sich nach BÄRWINKEL (*Berl. Jahrb.* 26, 1, 191) der Eschenmanna ähnlich verhält, der nach WAHLENBERG aus den Blättern von *Hedysarum Alhagi*, verschiedenen Eichen des Orients, *Ficus Bengalensis*, *Phoenix dactylifera*, *Acer Platanoïdes* ausfliessende Honigthau, die aus den jungen Zweigen von *Quercus Bengalensis*, aus Stamm u. Aesten von *Ceratonia Siliqua* und die beim Trocknen von *Heracleum sibiricum* und *Carex*-Arten ausschwitzende Manna.

Die folgenden Pflanzen und Pflanzentheile enthalten fertig gebildeten Mannit: die *Wurzeln* von *Aconitum Napellus*, T. u. H. Smith (*Pharm. J. Trans.* 10, 124; *Lieb. Kopp.* 1850, 535), des Sellerie's von *Apium graveolens*, Hübner (*N. Tr.* 4, 1, 308), Payen (*Ann. Chim. Phys.* 55, 219), von *Meum athamanticum*, Reinsch (*Jahrb. pr. Pharm.* 14, 389), *Oenanthe crocata* (VIII, 46), *Polypodium vulgare*, Desfosses (VIII, 92), die Wurzelrinde von *Punica Granatum*, Latour's (*J. Pharm.* 17, 513 u. 601) *Granatin* darstellend, Mitouard, Boutron-Charlard u. Guillemette (*J. Pharm.* 21, 169; *Ann. Pharm.* 14, 221), die Wurzeln von *Scorzonera hispanica*, Witting (*N. Br. Arch.* 105, 286), von *Triticum repens*. Völcker. Den im Extract der letzteren Wurzel vorkommenden Mannit unterschied Pfaff (*Mat. med.* 6, 110) als *Graswurzelzucker*; er findet sich vielleicht nicht immer, daher ihn auch Stenhouse (*Ann. Pharm.* 51, 354) nicht fand, aber bisweilen in beträchtlicher Menge. Völcker (*Ann. Pharm.* 59, 380). — Die *Rinde* von *Canella alba* (VIII, 27) hält gegen 8 Proc. Mannit, W. Mayer u. v. Reiche (*Ann. Pharm.* 47, 234), nicht wie Petroz u. Robinet (*J. Pharm.* 8, 198) annahmen, einen besonderen Zucker; die von *Fraxinus excelsior* hält Mannit (Keller's (*Repert.* 44, 438) *Fraxinin*). Rochleder u. Schwarz (*Ann. Pharm.* 87, 198) Stenhouse (*Ann. Pharm.* 91, 255). — Die *Blätter*, Roussin (*J. chim. méd* 27, 754) und jüngeren Zweige von *Syringa vulgaris* halten Mannit, mit *Lilacin* gemengt das *Syringin* Bernays' (*Repert.* 24, 348) darstellend, Ludwig (*N. Br. Arch.* 91, 289), ferner die Blätter von *Ligustrum vulgare*, Polex, Kromayer (*N. Br. Arch.* 101, 281), die Sellerieblätter, Vogel, die Wedel von *Cocos nucifera*. Bizio (*J. Pharm.* 19, 455), die *Frucht* von *Laurus Persea*, Avequin (*Ann. Pharm.* 32, 313), Melsens (*Ann. Chim. Phys.* 72, 109), von *Cactus opuntia*, De Luca (*Cimento* 3, 407). — Kaffeebohnen halten nach Döbereiner (*N. Br. Arch.* 43, 27) Mannit. Mutterkorn eines Jahres hielt Mannit, das eines andern Jahres Mycose (VII, 734). Mitscherlich. — Viele *Schwämme* halten Mannit, vergl. VII, 734 und VIII, 97. — Auf *Algen* (VIII, 93) finden sich häufig Efflorescenzen von Mannit, Vauquelin, Gaultier de Claubry, welcher nach Stenhouse (*Ann. Pharm.* 51, 349) auch aus den trocknen Algen erhalten werden kann, sich nach Phipson (*Compt. rend.* 43, 1056; *Chem. Centr.* 1857, 77) nicht in der frischen Alge findet und nach ihm und Soubeiran (*N. J. Pharm.* 31, 219) durch Gährung aus Pflanzenschleim gebildet wird.

Das von Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 58; *N. Br. Arch.* 8, 249) aus den Wurzeln von *Primula veris* erhaltene *Primulin* ist Gmelin ebenfalls für Mannit zu halten geneigt.

Bildung. Unter dem Einflusse der eigenthümlichen Hefe, welche die Schleimgährung hervorruft, zerfällt Rohrzucker (demnach ohne Zweifel auch Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker) in Mannit, Kohlensäure und Gummi. Pasteur (*Par. Soc. Bull.* 1861, 30). Vergl. VII, 714.

Aus Pflanzensäften, die keinen Mannit enthalten, lässt sich solcher nach der Gährung darstellen. Fourcroy u. Vauquelin. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 47, 411). Mannit bildet sich nicht, wenn der Zucker des Carottensaftes für sich gährt, aber wenn die Pectinstoffe beigemengt bleiben, wird der Saft dickflüssig wie Eiweiss und erzeugt Mannit. Vauquelin. Das Auftreten von Mannit nach vorhergegangener Gährung beobachteten: im Zwiebelsaft, Fourcroy u. Vauquelin (*Ann. Chim.* 65, 166; *N. Gehl.* 5, 357), im Runkelrübensaft, Braconnot (*Ann. Chim.* 85, 95), Jules Gay-Lussac u. Pelouze (V, 856 unten), im Extract der Jalappenwurzeln, Herberger (*Jahrb. pr. Pharm.* 4, 8), im Saft der Wurzelknollen von *Helianthus tuberosus*, Braconnot, von *Cyclamen europaeum*, de Luca (*Compt. rend.* 47, 296), im wässrigen Auszug der Wurzeln von *Taraxacum officinale*, Frickhinger (*Repert* 73, 55), T. u. H. Smith (*J. Chim. méd.* 26, 135), bei der Milchsäuregährung, Boutron u. Fremy (V, 853), Bensch (*Ann. Pharm.* 61, 174), in beträchtlicher Menge bei der Darstellung von Milchsäure nach Bensch' Verfahren (V, 854), wenn die Gährung zwischen 0 und 20° verlief, Strecker

(*Ann. Pharm.* 92, 80), bei der Gährung der Honigs, GUIBOURT (*Ann. Chim. Phys.* 16, 371).

Im Cider findet sich Mannit nach regelmässig verlaufener Weingährung, vielleicht schon in den Aepfeln fertig gebildet. BERTHELOT.

Der beim Zerlegen von Chinovin durch weingeistige Salzsäure entstehende Zucker ist mit Mannitan einerlei oder verwandt. HLASIWETZ. Vergl. VII, 773. — Nach FREMY (*J. pr. Chem.* 8, 197) entsteht Mannit beim Kochen von Stärkmehl mit Säuren, durch Weingeist aus dem Rechtstraubenzucker ausziehbar.

Darstellung. Aus der Manna. 1. Man löst Manna in 3 Theilen Wasser, fällt mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Hydrothion, verdunstet nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis zum Syrup und giesst diesen in heissen Weingeist, wo beim Erkalten Mannit krystallisirt. BONSALL (*N. Br. Arch* 84, 70). — 2. Man versetzt die wässrige Lösung der Manna mit Hefe in Gährung, um den in derselben enthaltenen Zucker zu zerstören, entfärbt nach beendigter Gährung mit Beinkohle, verdunstet zum Krystallisiren und reinigt durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von 82 Proc. LEUCHTWEISS. — 3. Man löst Manna in ihrem halben Gewicht Regenwasser, klärt mit Eiweiss, kolirt kochendheiss durch einen wollenen Spitzbeutel, zerrührt die nach dem Erkalten entstehende Krystallmasse zu einem Brei, lässt abtropfen und presst aus; die ablaufende Flüssigkeit wird eingedampft und ebenso behandelt. Den erhaltenen Presskuchen von Mannit reinigt man durch Anrühren mit kaltem Wasser zum dicken Brei, Ablaufenlassen der Flüssigkeit und Auspressen, Lösen des rückständigen Mannits in 6 bis 7 Th. heissem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und heiss Filtriren, Eindampfen und Krytallisirenlassen des Filtrats. RUSPINI (*Ann. Pharm.* 65, 203; *Lieb. Kopp.* 1847 u. 1848, 793). — 4. Man kocht Manna mit wässrigem Weingeist, filtrirt kochend heiss und reinigt die angeschossenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist. PROUST. Auch der in gegohrenen Flüssigkeiten sich findende Mannit wird durch Ausziehen des Extracts mit Weingeist, nöthigenfalls nach vorhergegangener Entfernung der durch Bleiessig fällbaren Stoffe gewonnen.

Eigenschaften. Lange Säulen oder Nadeln, seltener kurze Säulen des 2gliedrigen Systems, bisweilen zu Büscheln gruppirt, garbenförmig vereinigt oder sternförmig angeordnet. Gewöhnlich eine rhombische Säule y (Fig. 53), deren scharfe Seitenkanten grade abgestumpft durch m, an den Enden zugeschärft durch u, oder eine rhombische Säule y, deren scharfe Kanten grade abgestumpft durch m, die stumpfen Kanten durch p; zwischen y und m ein zweites Prisma y, und ausser der Zuschärfung u noch ein zweites horizontales Prisma u, zwischen u und m. u′ : u′ (oben) = 125°3′ (beob.), u′ : u′ (über m) = 54°57′ (berech.) m : v′ = 117° 28′,5 (berechn.) = 117°26′,5 (beob.). y:y (über m) = 50°31′ (beob.) y:y (über p) = 129°29′ (berechn.), m:y = 115°15′,5 (ber.) = 115°18′ (beob.), q:y = 154°44′,5 (berechn.), m:u = 104°36′ (beob.) u:u (oben) = 150°48′ (beob.); u:u′ = 167°8′,5 (beob.); p:y′ = 136°40′,5 (beob.), m : y′ = 133°19′,5 (beob.) y:y′ (über m) = 86°39′ (beob.). — An anderen Krystallen finden sich noch andere vertikale Prismen, an denen SCHABUS folgende Winkel beobachtete. m:y″ = 103°10′; p:y‴ = 139°45′, m:y^{IV} = 163°4′, p:y^{V} = 173°20′. Die Oberfl. der nadelförm. Krystalle glatt und eben, die vertikalen Flächen der säulenf. Krystalle mit Ausnahme von y, p, m, vertikal gereift. Spaltbar parallel m sehr vollkommen, parallel p

weniger vollkommen, senkrecht dagegen in Spuren. Bruch muschlig. Glasglanz auf u und u, auf m Perlglanz, die vertikalen Prismen zeigen perlartigen Glasglanz. Durchsichtig, halbdurchsichtig, farblos bis weiss. Strich weiss. Härte = 2,5. SCHABUS (*Krystallgest.* Wien 1855, 87).

Schmilzt bei 166°, FAVRE, 164 bis 165 DE LUCA, 165 BERTHELOT, und erstarrt (bei 162°, FAVRE) beim Abkühlen unter 140° zur Krystallmasse. Verflüchtigt sich bei längerem Schmelzen in kleiner Menge und sublimirt unverändert, geräth bei etwa 200° ins Kochen, wobei ein Theil sublimirt oder mit dem übergehenden Wasser destillirt, ein anderer Theil zu Mannitan wird, aber das Meiste unverändert bleibt. Kleine Mengen können auf Platinblech fast vollständig verflüchtigt werden. Verliert bei längerem Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht. BERTHELOT. Schmeckt schwach und angenehm süss. Wirkt laxirend. VOGEL. Leuchtet beim Reiben BONASTRE (*J. Pharm.* 19, 632). Neutral. — Ohne Rotationsvermögen. BIOT (*Compt. rend.* 16, 49). VENTZKE.

			PROUT.	LIEBIG.	KIRCHER.	KNOP u. SCHNEDERMANN.
12 C	72	39,56	38,70	39,42	39,37	39,67
14 H	14	7,69	6,81	7,71	7,90	7,69
12 O	96	52,75	54,49	52,57	52,73	52,64
$C^{12}H^{14}O^{12}$	182	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Auch SAUSSURE, OPPERMANN (*Pogg.* 23, 445) u. viele Andere analysirten Mannit. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 9, 23) berechnete nach OPPERMANN's Analysen die richtige Formel, die STRECKER's Analyse des Nitromannits endgültig feststellte. Frühere Formeln: von PROUT $C^{15}H^{16}O^{16}$, SAUSSURE $C^7H^5O^5$, KNOP u. SCHNEDERMANN $C^8H^9O^8$. Statt der obigen Formel nehmen einige Chemiker die halb so grosse $C^6H^7O^6$ an.

Zersetzungen. 1. Vergl. oben. Erst beim Erhitzen auf eine über 250° liegende Temperatur bläht sich Mannit auf, zersetzt sich und *verbrennt* bei Luftzutritt mit Flamme und Caramelgeruch und lässt zarte, weiche, glanzlose Kohle. — Bei der trocknen Destillation tritt Geruch nach Acroleïn auf. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 47, 148). — 2. Die im frischen und reinen Zustande nicht gährungsfähige Manna wird beim Aufbewahren durchscheinend, klebrig, zerfliesst an der Luft und ist nun gährungsfähig geworden. LHERMITE (*Compt. rend.* 34, 114). BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 333) fand auch in frischer Manna 10 bis 15 Proc. Zucker, dessen Menge sich beim Aufbewahren am feuchten dunklen Orte nicht vermehrte.

3. Das mit Wasser feucht erhaltene Gemenge von Mannit und *Platinmohr* nimmt bei *Luftzutritt* zwischen 30 und 40° bald saure Reaction an, entwickelt Kohlen- und Ameisensäure und hält Mannitsäure, Mannitose (VII, 770) und dem Mannitan verwandtes Product gebildet. GORUP-BESANEZ. Bei höherer Temperatur treten auch gefärbte Zersetzungsproducte der Mannitsäure, vielleicht auch Zuckersäure auf, trocknet das Gemenge aus, so kann es verglimmen. Tropft man conc. wässrigen Mannit auf Platinmohr, so erheben sich unter Freiwerden von Wärme weisse Nebel, es treten Caramelgeruch und flüchtige Säuren auf. GORUP-BESANEZ. Die anfangs entstehenden Producte zerfallen bei längerem Einwirken von Sauerstoff auf das Gemenge völlig in Kohlensäure und Wasser. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 28. 498; 29, 452). Vergl. auch BACKHAUS (*N. Repert.* 9, 289).

4. Durch *Salpetersäure* wird Mannit in Zuckersäure und Kleesäure verwandelt, ohne dass Schleimsäure dabei auftritt. SCHEELE. FOURCROY u. VAUQUELIN. BUCHHOLZ. Erwärmt man die ohne Färbung oder Gasentwicklung erfolgende Lösung des Mannits in Salpetersäure, bis sich rothgelbe Dämpfe zeigen, so tritt auch nach Entfernung des Feuers stürmische Gasentwicklung ein, die etwa eine halbe Stunde andauert, und nach deren Aufhören die Flüssigkeit weder Mannit noch Zuckersäure, aber eine Säure hält, welche mit Basen den mannitsauren ähnliche oder identische Salze liefert. Ausserdem wird ein gährungsfähiger Zucker, wohl Mannitose (VII, 770), gebildet. GORUP-BESANEZ. Beim Erhitzen von Mannit mit Salpetersäure nach LIEBIG's Weise (beim Milchzucker VII, 662) wird Traubensäure, (aber weniger als bei gleicher Behandlung von Dulcit) erhalten, der keine Spur Tarter- oder Antitartersäure (V, 464) beigemengt ist; daneben sehr wenig einer mit Schleimsäure übereinkommenden Säure. CARLET (*Compt. rend.* 53, 343). Vergl. auch beim Dulcit. PROUST und THENARD (*N. Geht* 2, 217) glaubten Schleimsäure aus Mannit erhalten zu haben, letzterer gegen 50 Proc. Diese stammt nach BACKHAUS (*N. Repert.* 9, 289), welcher keine Tartersäure aus 1 Pfund Mannit zu erhalten vermochte, aus dem Gummi der Manna, das bei unvollständiger Reinigung hartnäckig dem Mannit anhängt.

5. Beim Destilliren von Mannit mit *Braunstein* und verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlensäure, während Acroleïn und Ameisensäure in das Destillat übergehen. BACKHAUS (*N. Repert.* 9, 289). — 6. Mannit entzündet sich beim Zusammenreiben mit 6 Theilen *Bleisuperoxyd.* BÖTTGER. Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Wasser werden Ameisensäure, eine acetylartige Substanz und Gummi erhalten, DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 28, 498); es entweicht wenig Kohlensäure, aber auf Zusatz von Schwefelsäure geht Ameisensäure ins Destillat über. LEUCHTWEISS. Beim Vermischen von Mannit mit *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* entweichen Kohlensäure und wässrige Ameisensäure. LEUCHTWEISS.

a. Destillirt man Mannit mit überschüssigem *Hydriod* (von 125° Siedpunct) im Kohlensäurestrome, so wird Hexyliodür als Destillat erhalten. $C^{12}H^{14}O^{12} + 11HJ = C^{12}H^{13}J + 12HO + 10J$. (96 Gr. Mannit gaben 83 Gr. Hexyliodür. ERLENMEYER u. WANKLYN (*Krit. Zeitschr.* 4, 608).

7. Beim Erhitzen eines Gemenges von Mannit und *Zweifach-Iodphosphor* nach gleichen Atomen bis wenig über den Schmelzpunkt des letzteren werden unter heftiger Wärmeentwicklung, die sich selbst bei geringen Mengen bis zur Feuererscheinung steigern kann, Iod- und Hydrioddämpfe entwickelt, während wässriges und öliges Destillat übergeht und Kohle bleibt. Erhitzt man das Gemenge, nachdem, um die Einwirkung zu mässigen, noch gestossenes Glas zugesetzt ist, in kleinen Antheilen bis zur eintretenden Reaction, übergiesst das Product mit Wasser und destillirt, so geht durch freies Iod gefärbtes, schweres Oel mit den Wasserdämpfen über, von brennend süssem Geschmack und Gewürzgeruch. Dieses kocht nach Entfernung des Iods und Wassers bei niedriger, bald steigender Temperatur, geht theilweis bei 170° unter Färbung und Freiwerden von Iod über und hält im Mittel 34,74 Proc. C, 6,14 H und 59,12 Iod, etwa einem Gemenge von Iodverbindungen $C^nH^{n+1}J$ entsprechend. Es wird durch Erhitzen mit Silberoxyd bei 100° nach einigen Stunden in ein iodfreies Oel ohne constanten Siedpunct verwandelt (von dem der zwischen

75 und 150° übergehende Antheil 62,8 Proc. C, 10,7 H und 26,5 O, der zwischen 150 bis 200° übergehende 74,66 C, 13,14 H und 12,2 O hält) welches mit Vitriolöl eine gepaarte Säure und mit Oxydationsmitteln saure Producte liefert. BUTTLEROW (*Chem. Centr.* 1857, 393). Hiernach hält BUTTLEROW für wahrscheinlich, dass dem iodhaltigen Oel Verbindungen der Formeln $C^nH^{n-1}I$ und $C^nH^nI^2$ beigemengt seien und betrachtet das iodfreie Oel als ein Gemenge von ätherartigen, statt des Iods Sauerstoff haltenden Verbindungen. Später erkannte er eine der Verbindungen des iodhaltigen Oels als Iodmethylen, $C^2H^2I^2$, insofern sich in den durch oxalsaures Silberoxyd aus dem Oel gebildeten Producten Dioxymethylen, $C^4H^4O^4$, findet, welches auch durch Einwirken von Iodmethylen auf oxalsaures Silberoxyd erhalten werden kann. BUTTLEROW (*Ann. Pharm.* 111, 247).

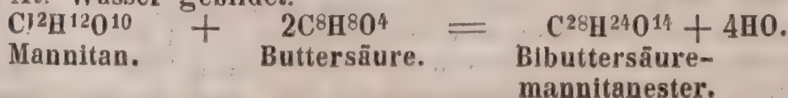
8. Erhitzt man Mannit mit syrupdicker wässriger *Phosphorsäure* mehrere Stunden auf 150°, so wird eine geringe Menge Mannitphosphorsäure gebildet, deren Kalksalz durch Auflösen des Products in Wasser, Neutralisiren mit Kreide und Fällen des Filtrats mit Weingeist als Gallerte erhalten wird. BERTHELOT. — 9. Beim Auflösen von Mannit in *Vitriolöl* werden Mannitdisulfosäure und Mannittrisulfosäure gebildet. Vergl. unten. Auch beim Erhitzen auf 100° schwärzt sich die Lösung nicht. — 10. Aus der ohne Gasentwicklung erfolgenden Lösung von Mannit in *rauchender Salpetersäure* fällt *Vitriolöl* Nitromannit. DOMONTE u. MÉNARD. STRECKER. — 11. Mannit verschluckt auch bei 100° kaum *Salzsäuregas*, aber durch langes Erhitzen von Mannit mit rauchender Salzsäure im verschlossenen Rohr wird bei 100° Chlormannitanafer, und durch mehrtägiges Kochen Mannitan gebildet. BERTHELOT. — 12. Feuchte *Arseniksäure* färbt Mannit in einigen Tagen ziegelroth. ELSNER (*Schw.* 50, 348).

Mannit verbindet sich mit 1-, 2- und mehrbasischen *Säuren* unter Austritt von Wasser zu eigenthümlichen, den Monosacchariden (VII, 750) entsprechenden Verbindungen, den *Mannitaniden*, in welchen die Eigenschaften der Säure und des Mannits aufgehoben sind und welche bei ihrer Zerlegung unter Wiederaufnahme von einem Theil des Wassers in die Säure und Mannitan zerfallen. BERTHELOT.

Die Mannitanide werden aus der Säure und Mannit, zuweilen schon durch Zusammenbringen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100°, meistens erst durch längeres Erhitzen auf 200 bis 250° erhalten, aber stets wird nur ein Theil der Säure und des Mannits in die Verbindung übergeführt, der grössere Theil beider Stoffe bleibt unverbunden. — Die Mannitanide ähneln den natürlichen Fetten, sind durch Wasser bei 240°, durch Alkalien bei 100°, meistens jedoch schwierig und erst nach längerer Einwirkung zerlegbar. Dabei wird in allen Fällen Mannitan ausgeschieden, es sei denn, dass dasselbe durch weitere Aufnahme von Wasser theilweis in Mannit überginge. In Bezug hierauf und auf die Menge von Wasser, welche bei der Bildung der Mannitanide abgeschieden wird, verhält sich somit das Mannitan (nicht der Mannit) dem Weingeist analog. BERTHELOT.

A. Aus Mannit und *einbasischen Säuren* können drei verschiedene Klassen von Verbindungen entstehen.

a. Durch Vereinigung von 1 At. Mannitan mit 2 At. Säure unter Austritt von 4 At. Wasser gebildet.

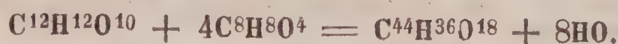


$$C^{12}H^{12}O^{10} + 2C^8H^8O^4 = C^{28}H^{24}O^{14} + 4HO.$$

Mannitan. Buttersäure. Bibuttersäure-mannitanester.

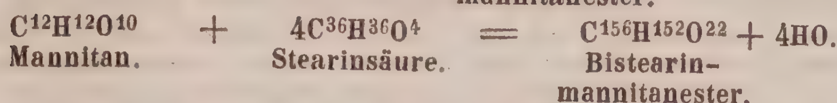
Auch den Chlormannitanafer, $C^{12}H^{10}Cl^{2}O^{6}$, rechnet BERTHELOT hierher: $C^{12}H^{12}O^{10} + 2HCl = C^{12}H^{10}Cl^{2}O^{6} + 4HO$.

b. Aus 1 At. Mannitan und 4 At. Säure unter Austritt von 4 oder 8 At. Wasser.



$$C^{12}H^{12}O^{10} + 4C^{8}H^{8}O^{4} = C^{44}H^{36}O^{18} + 8HO.$$

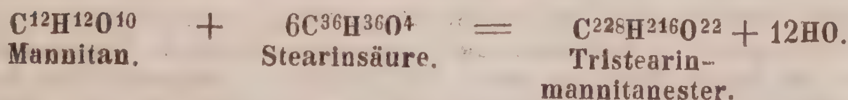
Quadributtersäure-mannitanester.



$$C^{12}H^{12}O^{10} + 4C^{36}H^{36}O^{4} = C^{156}H^{152}O^{22} + 4HO.$$

Mannitan. Stearinsäure. Bistearin-mannitanester.

c. Aus 1 At. Mannitan und 6 At. Säure unter Austritt von 12 At. Wasser.



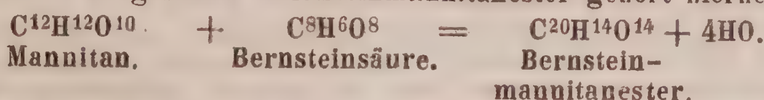
$$C^{12}H^{12}O^{10} + 6C^{36}H^{36}O^{4} = C^{228}H^{216}O^{22} + 12HO.$$

Mannitan. Stearinsäure. Tristearin-mannitanester.

B. Die durch Erhitzen von Mannit mit *zweibasischen Säuren* entstehenden Verbindungen sind nach BERTHELOT gebildet:

a. Aus 1 At. Mannitan und 1 At. Säure unter Austritt von 4 At. Wasser.

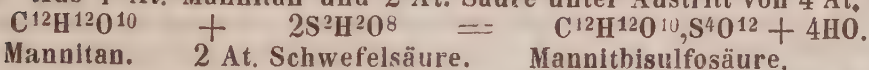
Hierher rechnet BERTHELOT das Chinovin (vergl. VII, 773), von dessen Formel er 2 At. Wasser (die bei 160 bis 180° fortgehen) abzieht. Der von VAN BEMMELEN dargestellte Bernsteinmannitanester gehört hierher.



$$C^{12}H^{12}O^{10} + C^{8}H^{6}O^{8} = C^{20}H^{14}O^{14} + 4HO.$$

Mannitan. Bernsteinsäure. Bernstein-mannitanester.

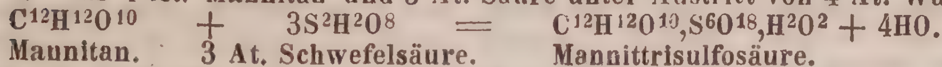
b. Aus 1 At. Mannitan und 2 At. Säure unter Austritt von 4 At. Wasser.



$$C^{12}H^{12}O^{10} + 2S^{2}H^{2}O^{8} = C^{12}H^{12}O^{10},S^{4}O^{12} + 4HO.$$

Mannitan. 2 At. Schwefelsäure. Mannitbisulfosäure.

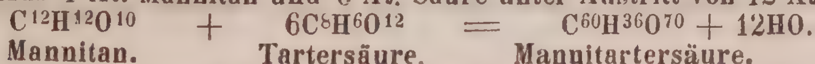
c. Aus 1 At. Mannitan und 3 At. Säure unter Austritt von 4 At. Wasser.



$$C^{12}H^{12}O^{10} + 3S^{2}H^{2}O^{8} = C^{12}H^{12}O^{10},S^{6}O^{18},H^{2}O^{2} + 4HO.$$

Mannitan. 3 At. Schwefelsäure. Mannittrisulfosäure.

d. Aus 1 At. Mannitan und 6 At. Säure unter Austritt von 12 At. Wasser.

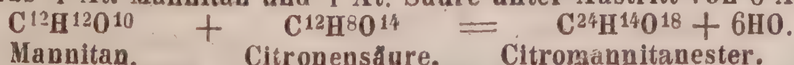


$$C^{12}H^{12}O^{10} + 6C^{8}H^{6}O^{12} = C^{60}H^{36}O^{70} + 12HO.$$

Mannitan. Tartersäure. Mannitartersäure.

C. Durch Erhitzen von Mannit mit der *dreibasischen Citronensäure* werden Citro- und Bicitro-Mannitanester gebildet.

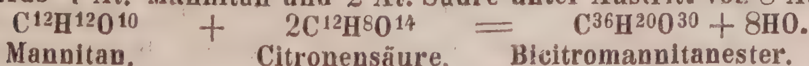
a. Aus 1 At. Mannitan und 1 At. Säure unter Austritt von 6 At. Wasser.



$$C^{12}H^{12}O^{10} + C^{12}H^{8}O^{14} = C^{24}H^{14}O^{18} + 6HO.$$

Mannitan. Citronensäure. Citromannitanester.

b. Aus 1 At. Mannitan und 2 At. Säure unter Austritt von 8 At. Wasser.



$$C^{12}H^{12}O^{10} + 2C^{12}H^{8}O^{14} = C^{36}H^{20}O^{30} + 8HO.$$

Mannitan. Citronensäure. Bicitromannitanester.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass bei der Bildung des wahren Bicitromannitanesters 4 At. Wasser mehr ausgetrieben werden müssten, betrachtet VAN BEMMELEN letztere Verbindung als einer besonderen Klasse angehörend. Dann müssten aber auch Bistearinmannitanester und And. aus der Klasse der Mannitanide ausgeschieden werden. KR. — BERTHELOT's Nomenclatur der Mannitanide ist auf die Annahme gegründet, dass das At. des Mannits halb so gross, wie hier angenommen wird und $= C^{6}H^{6}O^{5}$ sei. Sein *Mannite monobutyrique* ist daher einerlei mit dem Bibuttersäure-Mannitanester d. Handb. u. s. w.

In folgenden Fällen treten beim Erhitzen von Mannit mit organischen Säuren besondere Erscheinungen ein.

α. Beim Erhitzen von Mannit mit überschüssiger *Oxalsäure* auf 110° wird letztere in Ameisensäure und Kohlensäure zerlegt und eine lose Verbindung von Ameisensäure mit Mannit (vergl. unten) gebildet. KNOP. Es wird anfangs und vor der Zerlegung der Oxalsäure Mannitan-Oxalsäure ge-

bildet, deren Kalksalz durch Neutralisiren der geschmolzenen Masse mit kohlensaurem Kalk und Fällen der wässrigen Lösung mit Weingeist erhalten wird. Bei stärkerem Erhitzen entweichen Ameisensäure und Kohlensäure, während ein Gemenge von Mannitanoxalsäure, Mannitan und Humusstoffen bleibt. VAN BEMMELEN.

β. Erhitzt man gleiche Atome Mannit und *Bernsteinsäure* auf 140°, bis die geschmolzene Masse beim Erkalten nicht mehr krystallisch, sondern zum dicken Syrup erstarrt, so löst sich der Rückstand noch in Wasser und bildet beim Zusammenbringen mit Bleioxyd (unter Abscheidung von bernsteinsaurem Bleioxyd auch) lösliches mannitbernsteinsaures Bleioxyd, welches leicht zersetzbar ist und durch Weingeist gefällt, wechselnden Gehalt an Bleioxyd zeigt, zuweilen den der Formel $C^{12}H^{12}O^{10},C^8H^4O^6,PbO$ entsprechenden. Diese Mannitbernsteinsäure ist vom Bernsteinmannitanester (vergl. unten) nur durch Wassergehalt verschieden und geht bei stärkerem Erhitzen in diesen über. — Aus einem Gemenge von 2 oder mehr At. Bernsteinsäure mit 1 At. Mannit sublimirt beim Erhitzen auf 130 bis 150° viel Bernsteinsäure, dann wird unter Entweichen von viel Wasser eine harte und trockne Masse gebildet, aus der bei 160 bis 170° nochmals Bernsteinsäure sublimirt. Der Rückstand säuert Wasser erst nach einigem Stehen, er hält mehr Kohle und Wasserstoff als Bernsteinmannitanester (daher ihn VAN BEMMELEN als ein Gemenge dieser Verbindung mit Bibernsteinmannitanester betrachtet), aber ist schwarz gefärbt. VAN BEMMELEN.

γ. Ein Gemenge von Mannit und Citronensäure nach gleichen Atomen schmilzt bei 100° unter Entweichen von Krystallwasser zusammen. Bei 130 bis 140° geht aufs Neue Wasser fort, die anfangs dünnflüssige Masse wird ohne Gasentwicklung oder Färbung klebrig, zuletzt hart, trocken und geschmacklos und zeigt sich in Citromannitanester verwandelt. Sie färbt sich beim Erhitzen auf 170 bis 180° braun und lässt Oel übergehen. Auch hier wird nach VAN BEMMELEN eine der Mannitbernsteinsäure entsprechende Verbindung gebildet. — Aus 1 At. Mannit und 2 At. Citronensäure entsteht bei 140° eine neutrale, hellgelbe Substanz, der Bicitromannitanester dieses Handbuchs, die sich bei 160 bis 170° zersetzt und Zersetzungsproducte der Citronensäure entweichen lässt, ohne dass vorher mehr Wasser ausgetrieben wird. VAN BEMMELEN.

14. Beim Erhitzen von Mannit mit wässrigem *Ammoniak* im zugeschmolzenen Rohr wird ein braunes, stickstoffhaltiges Product erhalten, dem des Rohrzuckers (VII, 695) entsprechend, das beim Erhitzen wie Horn riecht. P. THENARD (*Par. Soc. Bull.* 1861, 42). — 15. Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* liefert Mannit dieselben Producte wie Rohrzucker. (VII, 696). GOTTLIEB (*Ann. Pharm.* 52, 122). Trägt man in geschmolzenes Kalihydrat Mannit unter so gelindem Erhitzen, dass sich nur wenig Wasserstoff entwickelt, so entsteht ein aufgequollener, nicht sogleich erstarrender Schaum, der nur wenig Oxalsäure hält. LEUCHTWEISS. — 16. Bei der trocknen Destillation von Mannit mit *Kalk* werden unter Entweichen von viel Wasserstoff Metaceton (V, 114) und brenzliche Producte erhalten. FAVRE. — 17. Mannit reducirt *Silberoxyd* leicht. FAVRE. Er reducirt nach RIEGEL wässrige *Quecksilber*, *Silber* und *Goldsalze*. — 18. Wässriges, mit $^1/_2$ Th. Kalihydrat versetztes *rothes Blutlaugensalz* wirkt bei 70° wenig und langsam auf Mannit, aber nach dem Kochen des Mannits mit Säuren werden wechselnde Mengen der Mischung entfärbt. GENTELE (*Dingl.* 158, 427; *Chem. Centr.* 1861, 93).

Nicht veränderlich durch Kochen mit verdünnten Säuren, wässrigen Alkalien oder tartersaurem Kupferoxydkali.

19. Mannit wird durch Bierhefe nicht in *Weingährung* versetzt. Pelouze u. A. Er wird durch Milchsäurehefe (VII, 710) bei Gegenwart von Kreide unter Entweichen von Kohlensäure und Wasserstoff in Weingeist, Milchsäure und Buttersäure zerlegt. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 404). Thierische Membranen erzeugen aus Mannit Milchsäure. Fremy (*Compt. rend.* 9, 165). Auch glaubt Fremy, dass bei der Milchsäuregährung des Zuckers dieser erst in Mannit und darauf in Milchsäure übergehe. — Ueberlässt man ein Gemenge von Mannit mit Kreide und *Käs* (Leim, Pankreasgewebe, Eiweiss oder anderen stickstoffhaltigen Materien des Thierkörpers) wochenlang einer Temperatur von 40°, so werden die stickstoffhaltige Substanz und Mannit gleichzeitig zersetzt und unter Freiwerden von Kohlensäure Stickstoff, Wasserstoff, Weingeist, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure gebildet. Berthelot. Diese Zersetzung ist unabhängig von Luftzutritt und nicht vom Auftreten von Hefezellen begleitet. Es werden 13 bis 33 Proc. vom zersetzten Mannit an Weingeist erhalten, aber weder Glycerin, Fette noch Zucker zu irgend einer Periode der Zersetzung gebildet. Essigsäure und Buttersäure treten als Zersetzungsproducte der Milchsäure auf. Bei Abwesenheit von kohlensaurem Kalk wird die Zersetzung unregelmässig, es tritt dann, besonders unter dem Einflusse von Testikelgewebe ein besonderer Zucker (vergl. VII, 742) auf. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 334).

Verbindungen. A. *Mit Wasser.* — Mannit nimmt an gesättigt feuchter Luft nur 2 Proc. Wasser auf. Er löst sich in 6,4 Th. Wasser von 18°, 6,14 Th. von 20°, Berthelot, 5 bis 6,6 Th. von 16 bis 20° de Luca, 4 Th. von 12° Kircher, 5 Th. kaltem, in jeder Menge heissem Wasser. Vogel. Zuweilen löst sich beim Schütteln mit Wasser weit mehr Mannit, bis zu $^3/_{10}$ vom Wasser, aber diese Lösungen setzen beim Stehen soviel Mannit ab, dass obiges Verhältniss erreicht wird. Berthelot. Beim Auflösen von 87,6 Gr. Mannit in 348 Gr. Wasser von 16,5° (also in 4 Th?) sinkt die Temperatur auf 13,5°. Pohl (*J. pr. Chem.* 82, 155).

B. *Mit Basen.* — *Mannit-Kali* — Löst man 1 Th. Mannit mit 1 Th. Kalihydrat in 6 Th. warmem Weingeist von 85 Proc., so entstehen beim Erkalten 2 Schichten, deren untere man mit heissem absoluten Weingeist wäscht und bei 100° trocknet. Weisse, leicht zerreibliche, stark alkalische Salzmasse, die 25 Proc. Kali hält, erst bei höherer Temperatur als Rohrzuckerkali zerlegt wird und in weingeistiger Lösung der Luft ausgesetzt Mannit ausscheidet. Löst sich nicht in absolutem, leicht in wässrigem Weingeist. Brendecke.

Mannit-Natron. — Wird wie die Verbindung mit Kali erhalten und gleicht dieser. Hält 21,6 Proc. Natron. Brendecke.

Mit *Kochsalz* vereinigt sich Mannit nach Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 4, 8; *Pharm. Centr.* 1841, 693) zu farblosen Krystallen, die 24,2 Proc. Kochsalz halten. Weder Leuchtweiss, noch Knop u. Schnedermann vermochten diese Verbindung zu erhalten, auch sprechen Riegel's übrige Angaben dafür, dass sein Mannit Traubenzucker enthielt. Kr.

Mit Baryt. — Fällt man die durch Zusammenreiben von gleichen Theilen Barytkrystallen, Wasser und Mannit erhaltene Lösung mit absolutem Weingeist, so entsteht ein harzartiger Niederschlag, der nach dem Waschen mit heissem Weingeist 23,2 Proc. Baryt

hält. Schmeckt stark alkalisch. Wird bei starkem Erhitzen ziegelroth und verglimmt. Scheidet im Kohlensäurestrome Mannit aus. Löst sich in Wasser und wässrigem, nicht in absolutem Weingeist. BRENDECKE. — Fügt man zu Mannit die aequivalente Menge Barytkrystalle und 3 bis 4 Th. Wasser, schüttelt während zweitägigen Stehens und fällt das Filtrat mit Weingeist, so vereinigen sich die niederfallenden Flocken zum dicken Syrup, der durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird. Wird dieser im Wasserbade erhitzt, so bleibt eine durchscheinende, sehr zähe und klebrige Masse, die über 100° erhitzt das 4- bis 5-fache Volum annimmt und nach dem Abkühlen als zerfliessliches, aufgeblähtes, durchscheinendes Glas erscheint. Die wässrige Lösung scheidet beim Stehen Barytkrystalle aus, sie erstarrt beim Erhitzen zur festen, geronnenem Eiweiss ähnlichen Masse und klärt sich beim Erkalten nur theilweis. UBALDINI.

Hält nach dem Trocknen über Vitriolöl 15,4 Proc. Wasser, die bei 160° fortgehen, im wasserfreien Zustande 37,6 bis 37,9 Proc. Baryt und 63,0 bis 62,7 Proc. Mannit, der Formel $C^6H^7O^6$,2BaO entsprechend. So nach UBALDINI, aber für die von ihm angegebene Formel, $C^6H^7O^6$,2BaO berechnen sich richtig 62,73 Proc. BaO und 37,27 Proc. Mannit, aus den von ihm (vielleicht mit Druckfehlern?) angegebenen analytischen Belegen 37,68 und 17,95 Proc. BaO, 47,00 und 61,93 Proc. Mannit. Die wahre Formel der Verbindung scheint $2C^{12}H^{14}O^{12}$,3BaO + 12HO zu sein (Rechnung 38,79 Proc. BaO, 61,21 Mannit, 15,43 Wasser). KR.

Mit Strontian. — Wässriger Mannit löst Strontian, bei Siedhitze etwa ein Viertel vom Gewicht des Mannits. RIEGEL. Wird wie die Barytverbindung erhalten und gleicht dieser. Die wässrige Lösung trübt sich nur schwach beim Kochen. Die bei 100° getrocknete Verbindung verliert bei 160° 22 bis 24 Proc. Wasser und hält dann 20,1 bis 21,0 Proc. Strontian, 80,0 bis 78,5 Proc. Mannit, der Formel SrO,$C^{12}H^{14}O^{12}$ (Rechnung 22,15 Proc. SrO, 77,85 Mannit), im wasserhaltigen Zustande mit 8 At. HO (Rechnung 23,54 Proc. HO) entsprechend. UBALDINI.

Mit Kalk. — Wässriger Mannit löst Kalkhydrat unter Freiwerden von Wärme. BRENDECKE. Hält die Lösung in 100 Cubicc. 1,6 Gr. Mannit oder weniger, so werden (nach Abzug des Kalks, welchen das Wasser für sich lösen würde) auf 100 Th. Mannit stets 3,7 Th. Kalk aufgenommen, aber concentrirtere Lösungen nehmen mehr, solche, die 2,4 Gr., 4,8 und 9,6 Gr. halten, auf je 100 Th. Mannit 4,5, 4,7 und 6,27 Th. Kalk auf. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 177). — Die Lösung schmeckt und reagirt alkalisch, sie trübt sich beim Erhitzen und wird beim Erkalten wieder klar. BRENDECKE. Die concentrirte Lösung erstarrt beim Erhitzen auf 85°, völlig auf 90° zur festen Masse, die etwa 50 Proc. Kalk hält, also wohl Sechstel-Mannit-Kalk, $C^{12}H^{14}O^{12}$,6CaO ist, und klärt sich bei 50° wieder völlig. Sie scheidet beim Aufbewahren bei Luftabschluss einen Niederschlag aus, bei Luftzutritt glänzende Krystalle, wohl von 5fach-gewässertem kohlensauren Kalk. Sie scheidet auf Zusatz von salzsaurem Strontian oder salzsaurer Magnesia Niederschläge aus, die nach dem Waschen mannitfrei sind. UBALDINI.

a. *Halb-Mannitkalk.* — $C^{12}H^{14}O^{12},2CaO$. — Man übergiesst ein Gemenge von 200 Th. Mannit und 66 Th. Kalkhydrat mit 660 Th. Wasser, lässt bei Luftabschluss unter öfterem Schütteln 2 Tage stehen und fällt das Filtrat mit Weingeist. Die weissen Flocken vereinigen sich zur Harzmasse, die man durch wiederholtes Auflösen und Fällen mit Weingeist bei Luftabschluss reinigt. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 100 bis 120° 14 Proc. Wasser (4 At. = 13,13 Proc.), färbt sich bei 160° ohne weiteren Verlust gelb. Wird durch Kohlensäure zerlegt, ohne Mannitan abzuscheiden. Hält nach dem Trocknen bei 120° im Mittel 23,45 Proc. Kalk und 76,65 Proc. Mannit (Rechnung 23,53 Proc. CaO, 76,47 Proc. Mannit). Ubaldini.

b. *Einfach-Mannitkalk.* — $C^{12}H^{14}O^{12},CaO$. *Bimannitate de chaux.* — Bei freiwilligem Verdunsten von wässrigem Halb-Mannitkalk scheiden sich anfangs Mannitkrystalle aus, die 5,3 Proc. Kalk halten; beim Stehen der Mutterlauge fällt ein krystallisches Salz nieder, das nach dem Trocknen bei 120° im Mittel 13,22 Proc. CaO und 86,15 Proc. Mannit hält, der Formel $C^{12}H^{14}O^{12},CaO$ (Rechnung 13,33 Proc. CaO, 86,67 Mannit) entsprechend. Ubaldini.

Wässriger Mannit löst *Bittererde* und wenig feuchtes *Thonerdehydrat.* Riegel. — Die mit Kalilauge erhitzte Mannitlösuug verhält sich gegen salpetersaures *Kobaltoxydul* wie Rohrzucker (VII, 698). Herzog (*N. Br. Arch.* 50, 299).

Mit Bleioxyd. — Wässriger Mannit löst Bleioxyd zur alkalischen, durch Ammoniak fällbaren Flüssigkeit. Er wird weder durch Bleizucker noch Bleiessig, aber aus conc. Lösung durch ammoniakalischen Bleizucker gefällt. Berthelot. — Aus den Bleiverbindungen kann unveränderter Mannit wieder erhalten werden. Favre.

a. *Basisch.* — Die Verbindung *b* zerlegt sich, wenn sie im frisch gefällten Zustande mit kaltem, oder nach dem Trocknen mit kochendem Wasser behandelt wird, in rückbleibendes basisches und sich auflösendes neutrales Mannitbleioxyd.

			Favre. Mittel.
12 C	72	8,81	8,82
10 H	10	1,22	1,24
8 O	64	7,83	7,91
6 PbO	670,8	82,14	82,03
$C^{12}H^{10}Pb^{4}O^{12},2PbO$	816,8	100,00	100,00

b. Viertel. — Man giesst in warmen ammoniakalischen Bleizucker eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge conc. wässrigen Mannit. Das anfangs klare Gemenge setzt nach einigem Stehen feine Blättchen ab, die man bei Kohlensäureabschluss sammelt und presst. Dieselbe Verbindung wird durch Weingeist aus obigem Gemenge geschieden und durch Waschen mit Weingeist rein erhalten. — Verliert erst bei 130° im Vacuum alles Wasser und färbt sich dabei gelb ohne weitere Veränderung. Wird beim Kochen mit Wasser, im frischgefällten Zustande schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser zerlegt, wobei die basische Verbindung *a* zurückbleibt. Das Filtrat scheidet beim Verdunsten krystallischen Absatz

von *b* aus und lässt nach Entfernung desselben im Vacuum verdunstet eine Masse, die nach dem Trocknen bei 130° 67,9 Proc. Bleioxyd hält, Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie die Formel $C^6H^5O^4$ anzeigt. FAVRE.

Bei 130° im Vacuum.			FAVRE. Mittel.
12 C	72	12,16	12,15
10 H	10	1,69	1,67
8 O	64	10,81	10,88
4 PbO	447,2	75,34	75,30
$C^{12}H^{10}PbO^4O^{12}$	593,2	100,00	100,00

KNOP hält FAVRE's Bleiverbindungen für Gemenge. Vergl. *Pharm. Centr.* 1850, 50.

Mannit schützt die *Eisenoxydsalze* vor ihrer Fällung durch verschiedene Reagentien. H. ROSE. — Wässriger Mannit löst nicht die Oxyde des *Antimons*, *Wismuths*, *Zinks*, *Eisens* und *Zinns*. RIEGEL.

Wässriger Mannit nimmt kein *Kupferoxyd* auf. RIEGEL. — Aus mit *Kupfervitriol* vermischtem wässrigen Mannit fällt Kalilauge blauen Niederschlag, der sich in überschüssiger Kalilauge auflöst, ohne dass auch beim Kochen Veränderung eintritt.

Mannit löst sich in kaltem absoluten *Weingeist* fast gar nicht, in erhitztem nur wenig, BUCHHOLZ, in erhitztem wässrigen in so grosser Menge, dass die Lösung beim Erkalten zum Krystallbrei gesteht. Löst sich bei 14° in 1430 bis 1660 Th. absolutem Weingeist, bei 15° in 84 bis 90 Th. Weingeist von 0,8985 spec. Gew. BERTHELOT. — Löst sich nicht in *Aether*.

Anhang zu Mannit.

Mannid.



$C^{12}H^{10}O^8$ oder $C^{24}H^{20}O^{16}$.

BERTHELOT (1856). *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 312; *Chim. organique.* Paris 1860, 2, 204; *Lieb. Kopp* 1856, 657.

Wurde ein Mal beim Erhitzen von Mannit mit Buttersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200 bis 250° erhalten. Nach dem Abgiessen der buttersäurehaltigen Flüssigkeit blieben am Boden des Rohrs Mannitkrystalle und eine Flüssigkeit, die in Wasser gelöst, zur Trockne verdunstet, mit absolutem Weingeist aufgenommen und wieder verdunstet, nach dem Waschen des Rückstandes mit Aether, durch abermaliges Lösen des Ungelösten in Weingeist und Verdunsten das Mannid ergab.

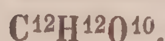
Eigenschaften. Dicker und kaum flüssiger, süss, dann bitter schmeckender Syrup. Neutral. Verflüchtigt sich wenig bei 100°, mehr bei 140°. Verdampft auf Platinblech erhitzt, scheinbar ohne Zersetzung.

Bei 100°.			BERTHELOT.
12 C	72	49,3	48,7
10 H	10	6,9	7,3
8 O	64	43,8	44,0
$C^{12}H^{10}O^8$	146	100,0	100,0

Zerfliesst an der Luft und verwandelt sich theilweis in Mannit. Dabei nimmt es an mässig feuchter Luft in 12 Stunden 40 Proc., an gesättigt feuchter in 4 Tagen 80 Proc. *Wasser* auf, von dem bei längerem Stehen ein Theil wieder verdampft, indem sich Mannitkrystalle abscheiden. — Bildet bei mehrstündiger Berührung mit *Vitriolöl* bei 100° eine Verbindung, deren Barytsalz amorph und unlöslich in Wasser ist. Erhitzt man Mannid mit *Benzoesäure* auf 200°, so entsteht eine neutrale, in Aether lösliche Verbindung, wohl Bibenzoemannitanester. — Verwandelt sich zum kleinen Theil in Mannit, wenn es mit *Barytkrystallen* auf 100° erhitzt wird.

Löst sich in *Wasser* und in absolutem *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Mannitan.



$C^{12}H^{12}O^{10}$.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 306; *Chim. organ.* Paris 1860, 2, 172; *Lieb. Kopp* 1856, 655.

Bildung. 1. Durch Erhitzen von Mannit auf 200°. — 2. Durch Zerlegen von Mannitanestern mit Wasser bei 240°, mit Säuren, Alkalien oder Bleioxyd bei 100° oder mit Weingeist. — 3. Durch Erhitzen von Mannit mit conc. wässriger oder weingeistiger Salzsäure.

Darstellung. 1. Man erhitzt Mannit einige Minuten in einer offenen Schale auf 200°, wo ein Theil unter Wasserverlust in Mannitan übergeht, ein anderer Theil unverändert bleibt. Man löst das Product in Wasser, befördert durch Verdunsten der Lösung nicht zersetzten Mannit zur Krystallisation, verdampft die letzte Mutterlauge im Wasserbade zur Trockne und erschöpft den Rückstand mit absolutem Weingeist, welcher das Mannitan aufnimmt. Zur Entfernung der in der Hitze gebildeten Nebenproducte digerirt man einige Stunden mit Bleioxyd, befreit das mit Wasser vermischte Filtrat durch Hydrothion vom gelösten Blei, verdunstet zur Trockne und zieht das Mannitan mit absolutem Weingeist aus. — 2. Man kocht Mannit 60 Stunden mit rauchender Salzsäure im langhalsigen Kolben, verdunstet im Wasserbade, vermischt den Rückstand mit Bleioxyd, übergiesst ihn mit Weingeist, behandelt die Lösung mit Hydrothion und verdunstet nach Beseitigung des Schwefelbleis zur Trockne. Man übergiesst den rückbleibenden Syrup mit absolutem Weingeist, lässt beigemengten Mannit herauskrystallisiren und verdunstet das Filtrat, wo das rückbleibende Mannitan noch durch Waschen mit Aether, Wiederlösen in absolutem Weingeist und Verdunsten zu reinigen ist. — 3. Auch kann man Mannit, in einem Gemenge von Weingeist und rauchender Salzsäure gelöst, im zugeschmolzenen Rohr 60 Stunden auf 100° erhitzen, wo sich die Flüssigkeit in 2 Schichten theilt, deren obere durch Chlorvinafer gebildet ist. Man entfernt diese, verdunstet die untere wässrige Schicht im Wasserbade zur Trockne und reinigt den Rückstand nach 2. — 4. Durch Erhitzen von Stearinmannitanester mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 240° wird Stearinsäure ausgeschieden

und wässriges Mannitan gebildet, das man zur Trockne verdunstet und mit absolutem Weingeist aufnimmt, wobei etwa zugleich gebildeter Mannit ungelöst bleibt. — 5. Ebenso wird durch längeres Erhitzen von Essigmannitanester mit Barytwasser auf 100° eine Zerlegung in essigsauren Baryt und Mannitan bewirkt, welches letztere nach Entfernung des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure, Verdunsten des Filtrats und Wiederaufnehmen mit absolutem Weingeist gewonnen wird. — 6. Man übergiesst Benzoemannitanester mit Weingeist und rauchender Salzsäure und lässt bei Mittelwärme 8 bis 10 Tage stehen. Man vermischt mit Wasser, filtrirt, verdunstet im Wasserbade, entzieht dem Rückstande durch Waschen mit Aether Benzoesäure und Benzoevinester, durch Schütteln mit Wasser und Silberoxyd Salzsäure, filtrirt, verdunstet zur Trockne und nimmt das im Rückstande enthaltene Mannitan mit absolutem Weingeist auf.

Eigenschaften. Dickflüssiger, meist etwas gefärbter Syrup. Schmeckt schwach süss. Neutral. Verdampft beim Erhitzen auf 140° oder darüber zum Theil unzersetzt.

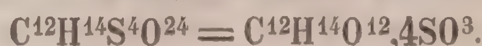
	Bei 120°.		BERTHELOT. Mittel.
12 C	72	43,90	43,80
12 H	12	7,31	7,25
10 O	80	48,79	48,55
$C^{12}H^{12}O^{10}$	164	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Riecht beim *Erhitzen* nach Caramel, verbrennt bei Luftzutritt mit dunkelrother Flamme und lässt wenig leicht verbrennliche Kohle. — 2. Zerfliesst an feuchter Luft unter *Wasseraufnahme* und wird theilweis zu Mannit. — 3. Ebenso geht Mannitan in weingeistiger *Salzsäure* gelöst beim Stehen, oder beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit *Barytkrystallen* oder *Bleioxyd* in Mannit über. — 4. Verkohlt grösstentheils beim Erhitzen mit *Zweifach-Iodphosphor*, entwickelt wenig entzündliches, in Vitriolöl unlösliches Gas und flüchtiges Oel. — 5. Vereinigt sich mit *Vitriolöl* bei 100° zu einer Verbindung, deren Barytsalz in Wasser löslich ist und bei 120° unter Freiwerden von Schwefelsäure verkohlt. — 6. Bildet bei 250° mit *Benzoe-* oder *Stearinsäure* in Berührung Benzoe- oder Stearinsäure-Mannitanester. Vergl. VII, 791. BERTHELOT. — 7. Auf *tartersaures Kupferoxydkali* wirkt Mannitan beim Kochen reducirend, besonders in concentrirter Lösung. BACKHAUS (*N. Repert.* 9, 289).

Löst sich leicht in *Wasser* und *absolutem Weingeist*, nicht in *Aether*. BERTHELOT.

Gepaarte Verbindungen des Mannits.

Mannitdisulfosäure.



$$C^{12}H^{14}S^4O^{24} = C^{12}H^{14}O^{12},4SO^3.$$

FAVRE. *N. Ann. Chim. Phys.* 11, 77.

Acide mannimonosulfurique. BERTHELOT. — Nur in Verbindung mit Wasser und Basen bekannt. Vergl. VII, 791 und 799.

Man löst Mannit in Vitriolöl, vermischt mit viel Wasser, neutralisirt mit Kreide, filtrirt, entfernt den Rest der Schwefelsäure durch essigsauren Baryt und fällt mit Bleiessig. Letzterer Niederschlag, nach vollständigem Auswaschen mit kochendem Wasser durch Hydrothion unter Wasser zerlegt, liefert wässrige Mannitdisulfosäure, die sich beim Kochen zerlegt und erst dann Baryt- und Kalksalze fällt.

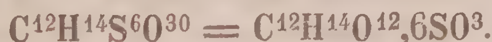
Das *Kalksalz* wird aus seiner wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt, es zerlegt sich nach einigem Kochen unter Ausscheidung von Gips.

Bleisalze. — a. *Mit 12 At. Bleioxyd.* — Vermischt man die (wie angegeben bereitete) Lösung des Kalksalzes mit gleichviel Weingeist und fällt nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Kalks mit weingeistigem Bleizucker, so wird eine kleine Menge Bleisalz erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{10}Pb^{4}O^{12},4SO^{3},8PbO$ (nach Berthelot $C^{6}H^{5}PbO^{5},S^{2}O^{6},5PbO$) entspricht. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 47, 336).

b. *Mit 8 At. Bleioxyd.* — Darstellung vergl. oben. Weisser Niederschlag, der sich bei 130° im Vacuum schwach bräunt, in verdünnten Säuren löst und erst nach einigem Kochen der salpetersauren Lösung schwefelsaures Bleioxyd ausscheidet. Löst sich nicht in Wasser.

	Bei 130°.		Favre. Mittel.
12 C	72	6,00	6,03
10 H	10	0,83	0,82
8 O	64	5,33	5,14
4 SO^{3}	160	13,33	13,37
8PbO	894,4	74,51	74,64
$C^{12}H^{10}Pb^{4}O^{12},4SO^{3},4PbO$	1200,4	100,00	100,00

Mannittrisulfosäure.



$$C^{12}H^{14}S^{6}O^{30} = C^{12}H^{14}O^{12},6SO^{3}.$$

W. Knop u. Schnedermann. *Ann. Pharm.* 51, 132.

Mannitschwefelsäure. Acide mannisesquisulfurique. Berthelot. Vergl. VII, 791.

Wird anscheinend unter denselben Umständen wie Mannitdisulfosäure (VII, 798) erhalten, und ist wie diese nur in Verbindung mit Wasser und Basen bekannt. Von Knop u. Schnedermann entdeckt, später (*Pharm. Centr.* 1849, 803 u. 1850, 51) bezweifelt ersterer, dass ihnen und Favre ungemengte Verbindungen zur Analyse vorlagen.

Durch Auflösen von Mannit in Vitriolöl, Verdünnen mit Wasser und Digeriren mit kohlensaurem Bleioxyd wird nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleioxyds das wässrige Bleisalz erhalten, das mit Hydrothion zerlegt *wässrige Mannittrisulfosäure* als farblose stark saure Flüssigkeit liefert, welche beim Verdunsten in Mannit und Schwefelsäure zerfällt.

Die *mannittrisulfosauren Salze* sind leicht zersetzbar und sämmtlich in Wasser löslich. Knop u. Schnedermann gaben die Formel $C^{8}H^{7}M^{2}O^{8},4SO^{3}$, Gerhardt (*Compt. chim.* 1, 20), und Strecker die hier angenommene.

Kalisalz. — Wird durch Ausfällen des wässrigen Bleisalzes oder Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali und Verdunsten des Filtrats bei gelinder Wärme als schwach gelblicher Syrup erhalten. Dieser trocknet bei 50 bis 60° zum durchscheinenden zerfliesslichen Gummi ein, das sich nicht in Weingeist löst und etwas schwefelsaures Salz hält.

			KNOP u. SCHNEDERMANN.
12 C	72	13,93	14,13
11 H	11	2,12	2,40
6 S	96	18,58	17,45
27 O	196	37,94	40,04
3 KO	141,6	27,43	25,98
$C^{12}H^{11}K^{3}O^{12},6SO^{3}$	516,6	100,00	100,00

Natronsalz. — Wird wie das Kalisalz erhalten und gleicht diesem.

			KNOP u. SCHNEDERMANN.
12 C	27	15,38	14,48
11 H	11	2,35	2,47
6 S	96	20,51	
27 O	196	41,88	
3 NaO	93	19,88	18,84
$C^{12}H^{11}Na^{3}O^{12},6SO^{3}$	463	100,00	

Barytsalz. — Man vermischt die Lösung von Mannit in Vitriolöl mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und verdunstet, wobei sich fortwährend kleine Mengen schwefelsauren Baryts abscheiden. Die bis zur Salzhaut eingeengte Lösung setzt beim Erkalten krystallische Körner ab, etwas weiter eingetrocknet erstarrt sie zur Gallerte, die zur weissen zersprungenen Masse eintrocknet. Wird durch Weingeist aus der wässrigen Lösung als weisses, undeutlich körnig-krystallisches Pulver gefällt. Leicht zersetzbar beim Erwärmen. — Später gibt KNOP folgendes an. Wie oben durch Verdunsten der Lösung und Trocknen bei 65° dargestelltes Barytsalz gab 45,5 Proc. BaO,SO^{3}; dieselbe Lösung mit absolutem Weingeist gefällt ein Salz, das 49,7 Proc. BaO,SO^{3}, 14,56 C und 2,4 H lieferte. Die nach dem Ausfällen mit Weingeist bleibende Lösung zur Trockne verdampft, liess ein Salz, das 25,8 Proc. BaO,SO^{3} gab. Hiernach hält es KNOP für möglich, dass auch die von ihm und SCHNEDERMANN untersuchten Salze Gemenge waren (*Pharm. Centr.* 1849, 802).

			KNOP u. SCHNEDERMANN.
12 C	72	11,91	11,19
11 H	11	1,82	2,03
6 S	96	15,88	15,32
27 O	196	32,42	35,11
3 BaO	229,5	37,97	36,35
$C^{12}H^{11}Ba^{3}O^{12},6SO^{3}$	604,5	100,00	100,00

37,97 Proc. BaO entsprechen 57,82 BaO,SO^{3}.

Bleisalz. — Darstellung VII, 799. Scheidet bei gelindem Verdunsten der wässrigen Lösung schwefelsaures Bleioxyd ab und lässt terpenthinartige Masse, die sich bei weiterem Erwärmen zerlegt. Wird aus der conc. Lösung durch Weingeist in Oeltropfen gefällt,

die im Vacuum zur gelben amorphen, zerfliesslichen Masse austrocknen und beim Lösen in Wasser etwas schwefelsaures Bleioxyd lassen.

			Knop u. Schnedermann.
12 C	72	10,15	9,48
11 H	11	1,56	
6 S	96	13,53	
27 O	196	27,64	
3 PbO	334,2	47,12	44,38
$C^{12}H^{11}Pb^3O^{12},6SO^3$	709,2	100,00	

Chlormannitanafer.



$$C^{12}Cl^2H^{10}O^6 = C^{12}H^8O^6,2HCl.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 334; *Chim. organ.* 2, 197; *Lieb. Kopp* 1856, 661.

Mannite chlorhydrique oder *monochlorhydrique.* Vergl. VII, 791.

Man erhitzt Mannit 50 bis 60 Stunden mit 10 bis 15 Th. rauchender Salzsäure im verschlossenen Rohr auf 100°, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, schüttelt mit Aether, verdunstet und überlässt den Syrup einige Monate im Vacuum der Ruhe. Die angeschossenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Es bleibt eine Mutterlauge, vielleicht durch ähnliche Verbindungen gebildet.

Weisse, dem Mannit ähnliche, mikroskopische Krystalle, von bitterem Gewürzgeschmack und beim Erhitzen hervortretendem Geruch. Neutral. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt langsam zur Krystallmasse. Auf Platinblech ohne Zersetzung flüchtig.

			Berthelot.
12 C	72	35,82	35,9
2 Cl	71	35,32	
10 H	10	4,97	5,6
6 O	48	23,89	
$C^{12}Cl^2H^{10}O^6$	201	100,00	

Der Dampf *brennt* beim Anzünden mit grüngesäumter Flamme und Bildung von Salzsäure. — Wird durch *Kalk* in Mannitan und salzsauren Kalk zerlegt. — Nicht fällbar durch *salpetersaures Silberoxyd* aus der weingeistigen Lösung.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Verbindung von Ameisensäure mit Mannit.

W. Knop. *J. pr. Chem.* 48, 362; Ausz. *Ann. Pharm.* 74, 347; *Pharm. Centr.* 1849, 803.

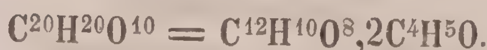
Ameisensäure-Mannit. Formit. Vergl. VII, 791 unten.

Bildet sich beim Erhitzen von Mannit mit überschüssiger Kleesäure, die dabei in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt. Man erhitzt das Gemenge 5 Stunden auf 110°, dann einige Stunden auf 96°, um überschüssige Ameisen- und Kohlensäure zu entfernen, wo ein farbloser Syrup bleibt, der in der Hitze dünnflüssig ist und beim

Erkalten fest wird. Diesem entzieht man mit Aether die letzten Antheile freier Ameisensäure.

Wird bei längerem Stehen neben Vitriolöl trübe und nimmt Ameisensäuregeruch an. — Zerfällt mit *Basen* in Berührung schnell in 1 At. Mannit und 2 At. ameisensaures Salz, ist also wohl $C^{12}H^{10}O^8,2C^2H^2O^4$. Knop. Später (*Chemische Methoden*, Leipzig 1859, 281) gibt Knop die Formel $C^{12}H^{14}O^{12},C^2H^2O^4$, die nicht mit seinen älteren Analysen übereinstimmt. Er hält es für zweifelhaft, ob diese Verbindung den Estern beizuzählen, indem sie sich von den Mannitanestern Berthelot's durch weit geringere Beständigkeit unterscheidet.

Mannitanvinafer.



$$C^{20}H^{20}O^{10} = C^{12}H^{10}O^8,2C^4H^5O.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 341; *Chim. organ.* 2, 203; *Lieb. Kopp* 1856, 663.

Ethylmannite.

Man erhitzt im zugeschmolzenen Rohr ein Gemenge von Mannit, Kalihydrat, wenig Wasser und Bromvinafer 30 bis 40 Stunden auf 100°, schüttelt mit Aether und verdunstet den Auszug.

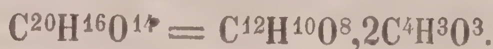
Farbloser, bitterer Syrup, der im Vacuum oder beim Erhitzen auf Platinblech ohne Zersetzung verdampft.

			Berthelot.
20 C	120	54,54	54,3
20 H	20	9,09	9,7
10 O	80	36,37	36,0
$C^{20}H^{20}O^{10}$	220	100,00	100,0

Verkohlt beim *Erhitzen* im Rohr. — Zerlegbar durch ein Gemenge von *Vitriolöl* und *Buttersäure* unter Bildung von Buttervinester.

Löst sich kaum in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Essigmannitanester.



$$C^{20}H^{16}O^{14} = C^{12}H^{10}O^8,2C^4H^3O^3.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 315; *Chim. organ.* 2, 185; *Lieb. Kopp* 1856, 657.

Biessigsäure-Mannitanäther. Mannite acetique oder *monacetique.* Vergl. VII, 790.

Bildung. Beim Erhitzen von Mannit mit Eisessig auf 200 bis 220°. In Berührung mit Vitriolöl und Eisessig bei Mittelwärme, oder mit Eisessig bei 100° bildet Mannit nur Spuren dieser Verbindung.

Darstellung. Man erhitzt im zugeschmolzenen Rohr ein Gemenge von Eisessig und Mannit 15 bis 20 Stunden auf 200 bis 220°, vermischt das Product mit wässriger Sodalösung, neutralisirt völlig durch Zusatz von wenig Kalihydrat und schüttelt mit Aether, so lange dieser noch von der Verbindung aufnimmt. Die ätherischen Auszüge entfärbt man mit Thierkohle und verdunstet im Vacuum bei gelinder Wärme.

Eigenschaften. Neutraler Syrup, von sehr bitterem Geschmack. Riecht nicht in der Kälte, aber bei gelindem Erwärmen eigenthümlich. Verdampft beim Erhitzen auf Platinblech fast ohne alle Zersetzung. Liefert beim Zerlegen durch Barytwasser 46,1 Proc. Essigsäure (Rechnung 48,4 Proc. $C^4H^4O^4$) und 74,4 Proc. Mannit mit Mannitan (Rechnung 73,7 Proc. Mannit).

			BERTHELOT. Mittel.
20 C	120	48,39	48,7
16 H	16	6,45	6,7
14 O	112	45,16	44,6
$C^{20}H^{16}O^{14}$	248	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim *Erhitzen* im Rohr unter Caramelgeruch. — 2. Zerfällt bei mehrmonatlicher Berührung mit weingeisthaltigem *Wasser* zum kleinsten Theil. — 3. Weingeistige *Salzsäure* zerlegt die Verbindung nach einigen Tagen in Mannitan und Essigsäure, bei längerem Einwirken wird auch Mannit gebildet. — 4. *Barytwasser* wirkt bei 100° langsam, nach 50 Stunden ist vollständige Zersetzung in Mannitan und essigsauren Baryt erfolgt.

Löst sich in *Wasser*, auch in kochendem ohne Zersetzung; in *Weingeist* und *Aether*, nicht in *Schwefelkohlenstoff*.

Bibuttersäuremannitanester.



$$C^{28}H^{24}O^{14} = C^{12}H^{10}O^8,2C^8H^7O^3.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 319; *Chim. organ.* 2, 188; *Lieb. Kopp* 1856, 658.

Mannite monobutyrique. BERTHELOT. Vergl. VII, 790.

Wird reichlicher als Essig-Mannitanester durch 10stündiges Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf 200° erhalten und wie Essigmannitanester gereinigt.

Halbflüssige zähe Masse mit mikroskopischen Nadeln untermengt, in der Wärme dünnflüssig und von schwachem Geruch. Neutral. Schmeckt sehr bitter. Verdampft beim Erhitzen auf Platinblech in dicken Dämpfen fast ohne Zersetzung. Beim Zerlegen mit Barytwasser werden 60,4 Proc. Buttersäure und 52,2 Proc. Mannitan erhalten (Rechnung 57,9 Proc. $C^8H^8O^4$; 54,0 Proc. $C^{12}H^{12}O^{10}$).

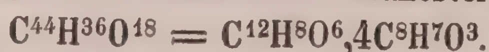
			BERTHELOT. Mittel.
28 C	168	55,26	54,85
24 H	24	7,89	7,85
14 O	112	36,85	37,30
$C^{28}H^{24}O^{14}$	304	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bei raschem *Erhitzen* verkohlt ein kleiner Theil der Verbindung, verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme und gleichem Geruch wie Tartersäure. — 2. Durch mehrmonatliche Berührung mit weingeisthaltigem *Wasser*, oder bei mehrstündigem Kochen wird etwas Säure in Freiheit gesetzt. Vollständige Zer-

setzung in Buttersäure und Mannitan tritt durch Erhitzen mit Wasser auf 240° ein. — 3. Weingeistige *Salzsäure* bildet schon in der Kälte Mannitan und Buttervinester. — 4. Ebenso wird die Verbindung durch Erhitzen mit *Barytwasser* oder mit *Bleioxyd* auf 120° in Mannitan und buttersaures Salz zerlegt. — 5. Wird durch überschüssige *Buttersäure* bei 200 bis 250° in Quadributtersäuremannitanester verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*, wenig in *Schwefelkohlenstoff*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Quadributtersäuremannitanester.



$$C^{44}H^{36}O^{18} = C^{12}H^{8}O^{6},4C^{8}H^{7}O^{3}.$$

BERTHELOT. A. a. O.

Mannite dibutyrique. Vergl. VII, 791.

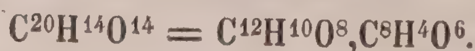
Wird durch Erhitzen von Bibuttersäuremannitanester mit überschüssiger Buttersäure bei 200 bis 250° erhalten und wie Essigmannitanester gereinigt. — Wird ein Gemenge von Mannit, Buttersäure und Vitriolöl nach gleichen Theilen nach 8tägigem Stehen mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt und mit Aether geschüttelt, so nimmt derselbe ein Oel auf, das 58,3 Proc. C und 7,8 H hält, aber bei der Zerlegung ausser Buttersäure und Mannitan etwas Schwefelsäure liefert.

Farbloses, bitteres, neutrales Oel, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verdampfend.

			BERTHELOT.
44 C	264	59,47	59,8
36 H	36	8,11	8,2
18 O	144	32,42	32,0
$C^{44}H^{36}O^{18}$	444	100,00	100,0

Löst sich in *Weingeist* und wird durch *Wasser* gefällt.

Bernsteinmannitanester.



$$C^{20}H^{14}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},C^{8}H^{4}O^{6}.$$

VAN BEMMELEN. *Scheikund. Verhandelingen un Onderzoek.* 2. Deel, 1. Stuck. Rotterdam 1858, *Onderzoek* 13; Ausz. *Lieb. Kopp* 1858, 434.

Succino-Mannitan. Vergl. VII, 791 und 792.

Man erhitzt gleiche Atome Mannit und Bernsteinsäure im Oelbade auf 170°, wo das Gemenge unter Fortgehen von Wasser zur gelben Flüssigkeit schmilzt, dann zur dunkelgrauen, harten Masse erstarrt, die man zerreibt und mit Weingeist auskocht. Geschmacklos. Neutral.

	Bei 170 bis 180°.		VAN BEMMELEN. Mittel.
20 C	120	48,78	48,90
14 H	14	5,68	5,58
14 O	112	45,54	45,57
$C^{20}H^{14}O^{14}$	246	100,00	100,00

Wird durch langes Kochen mit *Wasser* zersetzt. — Löst sich in *Vitriolöl* und in warmer *Salpetersäure*, dabei wird Bernsteinsäure frei und Mannit von den Säuren gebunden. — Wird durch Kochen mit *Bleioxyd* unter Ausscheidung von bernsteinsaurem Bleioxyd zerlegt, ein Theil des Bleioxyds bleibt als mannitbernsteinsaures Salz gelöst.

Löst sich nicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*.

Mannitartersäure.



$C^{30}H^{18}O^{35}$ oder $C^{60}H^{36}O^{70}$.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 330; *Chim. organ.* 2, 200; *Lieb. Kopp* 1856, 660.

Acide mannitartrique oder *mannitritartrique*. — Nur in Verbindungen bekannt. Vergl. VII, 791.

Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Theilen Mannit und Tartersäure 5 Stunden im offenen Gefässe auf 100 bis 120°, wo eine klebrige, sehr saure Masse entsteht, ein Gemenge von Mannitartersäure, Tartersäure und Mannit. Diese zerreibt man mit kohlensaurem Kalk und wenig Wasser, bis sie neutral reagirt, filtrirt und fällt mit Weingeist. Der niederfallende mannitartersaure Kalk, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt, in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Oxalsäure zerlegt, liefert *wässrige Mannitartersäure*, die beim Kochen allmählich in Mannit und Tartersäure zerfällt.

Mannitartersäure ist *dreibasisch*. BERTHELOT. Nimmt man in einem At. der Säure 1 At. Mannit, C^{12}, an, so ist sie als $C^{60}H^{36}O^{70}$ und sechsbasisch zu betrachten. KR. Ihre Salze werden durch Erhitzen mit Kalkhydrat bei 100° nach 50 bis 60 Stunden in Mannit, Mannitan und Tartersäure zerlegt.

Mannitartersaurer Kalk. — *Drittel*. — Weisses, lockeres, amorphes Pulver, im frischgefällten Zustande leicht, nach dem Trocknen schwierig in Wasser löslich, durch Weingeist fällbar. Hält nach dem Trocknen im Vacuum 6 At. Wasser zurück, von denen beim Erhitzen auf 140° 4 At., 6,2 Proc. betragend (Rechn. 6,1 Proc. HO), fortgehen.

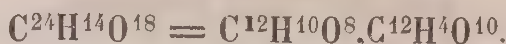
Im Vacuum.			BERTHELOT.
30 C	180	30,56	30,1
21 H	21	3,57	3,9
38 O	304	51,61	52,4
3 CaO	84	14,26	13,6
$C^{30}Ca^{3}H^{15}O^{35},6HO$	589	100,00	100,00

Mannitartersaure Magnesia. — Wird wie das Kalksalz unter Anwendung von *Magnesia alba* erhalten. Fällt beim Vermischen seiner wässrigen Lösung mit Weingeist als halbflüssige weiche Masse nieder. Löst sich etwas leichter in wässrigem Weingeist als das Kalksalz. Das im Vacuum getrocknete Salz verliert beim Erhitzen

auf 140° 31,2 Proc. Wasser, 30 At. entsprechend (Rechnung 31,36 Proc.).

	Im Vacuum.		BERTHELOT.
30 C	180	20,91	20,7
45 H	45	5,23	5,1
62 O	496	57,61	57,5
7 MgO	140	16,26	16,7
$C^{30}Mg^{3}H^{15}O^{35},4MgO+30Aq.$	861	100,00	100,0

Citromannitanester.



$$C^{24}H^{14}O^{18} = C^{12}H^{10}O^{8},C^{12}H^{4}O^{10}.$$

VAN BEMMELEN. *Scheikund. Verhandelingen un Onderzoekingen. 2. Deel, 1. Stuck*, Rotterdam 1858, *Onderz.* 17; Ausz. *Lieb. Kopp* 1858, 434.

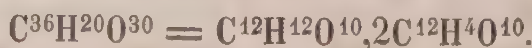
Citro-Mannitan. Vergl. VII, 792.

Man erhitzt ein Gemenge von Citronensäure und Mannit nach gleichen Atomen auf 130 bis 140°, bis die Masse trocken, zerreiblich und geschmacklos geworden.

Lichtgelbe, sehr hygroskopische Masse, die sich beim Kochen mit *Wasser*, *Weingeist* und *Alkalien*, beim Uebergiessen mit *Vitriolöl* oder *Salpetersäure* wie Bernsteinmannitanester zerlegt. — Löst sich nicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*.

	Bei 150°.		VAN BEMMELEN. Mittel.
24 C	144	47,68	47,12
14 H	14	4,63	4,83
18 O	144	47,69	48,05
$C^{24}H^{14}O^{18}$	302	100,00	100,00

Bicitromannitanester.



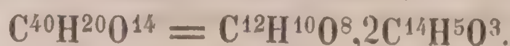
$$C^{36}H^{20}O^{30} = C^{12}H^{12}O^{10},2C^{12}H^{4}O^{10}.$$

VAN BEMMELEN. A. a. O.

Vergl. VII. 791 und 792. — Man erhitzt 1 At. Mannit mit 2 At. Citronensäure auf 140°, bis es hart, trocken und geschmacklos geworden. — Hellgelbe, neutrale Masse, durch einiges Kochen mit *Wasser* oder mit *Barytwasser* zerlegbar.

			VAN BEMMELEN. Mittel.
36 C	216	45,38	45,46
20 H	20	4,20	4,46
30 O	240	50,42	50,08
$C^{36}H^{20}O^{30}$	476	100,00	100,00

Bibenzoemannitanester.



$$C^{40}H^{20}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},2C^{14}H^{5}O^{3}.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 327; *Chim. organ.* 2, 193; *Lieb. Kopp* 1856, 660.

Mannite benzoïque oder *monobenzoïque*. Vergl. VII, 790.

Wird durch 10stündiges Erhitzen von Mannit mit Benzoesäure auf 200° erhalten und wie Essigmannitanester gereinigt, bis er neutral reagirt.

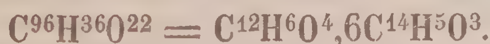
Zähes, halbfestes Harz, das sich zu Fäden ausziehen lässt. Neutral, anfangs geschmacklos, dann bitter und gewürzhaft.

	Bei 120°.		BERTHELOT.
40 C	240	64,52	64,1
20 H	20	5,37	5,8
14 O	112	30,11	30,1
$C^{40}H^{20}O^{14}$	372	100,00	100,00

Riecht beim *Erhitzen* auf Platinblech nach gebratenen Aepfeln, verkohlt und verbrennt ohne Rückstand. Beim Erhitzen im Röhrchen werden Nadeln von Benzoesäure erhalten. — Verflüssigt sich bei mehrmonatlichem Stehen mit weingeisthaltigem *Wasser*, wird sauer und entwickelt Geruch nach Benzoevinester. — Durch weingeistige *Salzsäure*, *Barytwasser* und *Bleioxyd* schwieriger zerlegbar als Bibuttersäuremannitanester. — Wird durch viel überschüssige *Benzoesäure* bei 200 bis 250° langsam in Hexabenzoemannitanester verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*, kaum in *Schwefelkohlenstoff*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Hexabenzoemannitanester.


$$C^{96}H^{36}O^{22} = C^{12}H^6O^4,6C^{14}H^5O^3.$$

BERTHELOT. A. a. O.

Mannite tribenzoïque. Vergl. VII, 790. — Man erhitzt Bibenzoemannitanester mit viel überschüssiger Benzoesäure im zugeschmolzenen Rohr 20 Stunden auf 200 bis 250°, entzieht dem Product die gebildete neutrale Verbindung, behandelt diese ein 2. Mal mit überschüssiger Benzoesäure in gleicher Weise und reinigt das Product wie Essigmannitanester.

Festes, neutrales Harz, das durch Erhitzen mit Kalkhydrat zerlegt wird, 73,4 Proc. C, 5,2 H und 21,4 O hält, der Formel $C^{96}H^{36}O^{22}$ entsprechend (Rechnung 73,1 Proc. C, 4,6 H und 22,3 O).

Nitromannit.


$$C^{12}N^6H^8O^{36} = C^{12}H^8X^6O^{12}.$$

FL. DOMONTE u. MÉNARD. *Compt. rend.* 24, 89 u. 391; *N. J. Pharm.* 12, 159; *Pharm. Centr.* 1847, 892.

SOBRERO. *Compt. rend.* 25, 121; *Ann. Pharm.* 64, 397; *Dingl.* 105, 378.

A. STRECKER. *Ann. Pharm.* 73, 59.

A. KNOP. *Pharm. Centr.* 1849, 806; 1850, 49; *J. pr. Chem.* 48, 369; 49, 228; *Ann. Pharm* 74, 347.

A. u. W. KNOP. *Pharm. Centr.* 1852, 129; Ausführl. *J. pr. Chem.* 56, 337.

Mannite quintinitrique, DOMONTE u. MÉNARD, *trinitrique.* BERTHELOT.

Darstellung. Man übergiesst 1 Th. gepulverten Mannit mit wenig Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., reibt bis zur Lösung, fügt etwas Vitriolöl, dann abwechselnd Salpetersäure und Vitriolöl hinzu, bis $4^1/_2$ Th. Salpetersäure und $10^1/_2$ Th. Vitriolöl verbraucht sind. Man vermischt die breiartige Masse mit viel Wasser, sammelt den ausgeschiedenen Nitromannit und reinigt durch Umkrystallisiren aus Weingeist. STRECKER. KNOP. In der Mutterlauge bleibt wenig eines weit leichter schmelzbaren Products, nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Kali durch Aether ausziehbar. BERTHELOT.

Eigenschaften. Weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 68 bis 72° schmelzen. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 51, 258).

			DOMONTE u. MÉNARD.	SVANBERG u. STAAF.	STRECKER.
12 C	72	15,93	17,20	19,40	16,07
6 N	84	18,58	17,25		18,20
8 H	8	1,77	1,85	2,15	1,94
36 O	288	63,72	63,70		63,79
$C^{12}X^6H^8O^{12}$	452	100,00	100,00		100,00

Frühere Formeln, deren Unrichtigkeit STRECKER nachwies (es ist der Uebersichtlichkeit wegen der Stickstoff stets als Untersalpetersäure ausgedrückt): $C^{12}H^7X^5O^{12}$, DOMONTE u. MÉNARD, $C^{12}H^9X^4O^{13}$, SVANBERG u. STAAF (*Berz. Jahresb.* 1849, 360), $C^{12}H^9X^5O^{12}$, STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 70, 218). SVANBERG u. STAAF's Analysen geben BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 195) Veranlassung, das von ihnen untersuchte Product als *Mannite dinitrique*, $C^6H^4X^2O^5$ ($=C^{12}H^8X^4O^{10}$, anzusehen, wozu nach STRECKER's Erörterungen selbst dann kein triftiger Grund vorliegt, wenn spätere Untersuchungen (wie beim Dulcit) die Existenz zweier Nitroverbindungen nachweisen sollten. KR. — Nach KNOP u. Anderen hält Nitromannit Salpetersäure als näheren Bestandtheil, wofür ähnliche Gründe, wie die bei Schiessbaumwolle (VII, 620) angeführten sprechen.

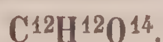
Zersetzungen. 1. Bei mehrjährigem Aufbewahren erleidet Nitromannit eine *freiwillige Zersetzung*, bei der rothe Dämpfe und Salpetersäure auftreten. STRECKER. Vergleiche die entsprechende Zersetzung des Dulcits. — 2. Entwickelt beim *Erhitzen* auf 90° regelmässig rothe Dämpfe und lässt harten, weissen, leicht zerreiblichen Rückstand. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 51, 258). Schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberohr unter schwacher Entwicklung rother Dämpfe und erstarrt beim Erkalten krystallisch. Bei wenig stärkerem Erhitzen tritt unter reichlicher Entbindung rother Dämpfe Verpuffung ein, ohne dass ein Rückstand bleibt. STRECKER. — 3. Explodirt nicht bei gelindem *Reiben*, STRECKER, aber unter dem Hammer mit starkem Knall, anscheinend ohne salpetrige Dämpfe, und entzündet beigemengtes Schiesspulver. SOBRERO. — 4. *Vitriolöl* löst Nitromannit reichlich und ohne Gasentwicklung, auch Zusatz von Kupferspänen bewirkt keine Veränderung, aber wenige Tropfen Wasser entbinden reichliche rothe Dämpfe, während sich die Lösung durch Aufnahme von Kupfer grün färbt. STRECKER. Mit 2—4 Proc. Wasser verdünntes Vitriolöl entwickelt nach einigem Stehen aus Nitromannit farblose Dämpfe von Salpetersäure. KNOP. — 5. Fügt man zu weingeistigem Nitromannit viel überschüssiges *Hydrothion-Ammoniak*, das völlig mit Hydrothion

gesättigt ist, so wird er unter Entwicklung von viel Ammoniak und Abscheidung von Schwefel zu Mannit reducirt. Falls man weniger mit Hydrothion beladenes Hydrothion-Ammoniak anwandte, bleibt beim Verdunsten ein gefärbtes Product, das ausser Mannit das Ammoniaksalz einer organischen Säure hält. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 33, 462). Vergl. auch KNOP (*Pharm. Centr.* 1849, 807). — 6. Wird durch anhaltendes Kochen mit wässrigem *2-fach-schwefligsauren Ammoniak*, das völlig mit schwefliger Säure gesättigt ist, zu Mannit reducirt, unter Bildung von schwefelsaurem, salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammoniak. A. u. W. KNOP. Schweflige Säure und Hydrothion scheinen nicht einzuwirken. KNOP. — 7. Wird durch *essigsaures Eisenoxydul* zu Mannit, BÉCHAMP (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 354), grösstentheils zu Mannitan reducirt. BERTHELOT. Durch Behandeln mit Salzsäure und Eisen, Kupfer oder Zink werden Mannit und viele Zersetzungsproducte erzeugt. KNOP. — 8. Wird durch kochendes wässriges oder kaltes weingeistiges *Kali* unter rothbrauner Färbung gelöst. STRECKER. — 9. Wird durch 40-stündiges Erhitzen mit *Barytwasser* auf 100° unter Bildung von salpetersaurem Baryt mit gelber Farbe gelöst, ohne dass Mannit oder Mannitan nachgewiesen werden können. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 47, 340).

Nitromannit löst sich in *Weingeist* und *Aether*, besonders in der Wärme.

Zweiter Anhang zu Mannit.

Mannitsäure.



$C^{12}H^{12}O^{14}$.

GORUP-BESANEZ. *Ann. Pharm.* 118, 257.

DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 28, 498 und 29, 452) bemerkte bereits die Bildung einer nicht flüchtigen Säure durch Platinmohr aus Mannit. — Entsteht bei der Oxydation des Mannits unter Einfluss des Platinmohrs (VII, 788), vielleicht auch mit Hülfe von Salpetersäure (VII, 789).

Darstellung. Man vermischt 1 Th. Mannit mit 2 Th. Platinmohr, befeuchtet das Gemenge mit Wasser und überlässt es bei einer 30 bis 40° nicht übersteigenden Temperatur unter öfterem Ersatz des verdunsteten Wassers so lange sich selbst, als noch unzersetzter Mannit vorhanden, wozu bei Anwendung von 20 bis 30 Gr. Mannit etwa 3 Wochen erforderlich sind. Steigt die Temperatur über 40°, so tritt weitere Veränderung der Säure, oder falls das Gemenge trocken wird, bisweilen Verglimmen ein. Man erschöpft die Masse mit Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, sammelt und wäscht den Niederschlag und zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird anfangs im Wasserbade, dann, wenn sie sich zu färben beginnt, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet.

Eigenschaften. Gummiartige, amorphe Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation. Schmeckt stark und rein sauer.

Zersetzungen. 1. Färbt sich beim Erhitzen auf 80° braun, endlich fast schwarz unter Gasentwicklung. — 2. Bläht sich beim Erhitzen auf Platinblech auf, fängt Feuer und *verbrennt* mit leuch-

tender Flamme und Geruch nach Caramel, Kohle zurücklassend. — 3. Bräunt sich beim Erhitzen ihrer *wässrigen* Lösung. — 4. Wässrige Mannitsäure scheidet beim Erwärmen aus *Kupferoxydkali* Oxydul, aus *salpetersaurem Silberoxyd* Metall.

Verbindungen. Mannitsäure löst sich in *Wasser* nach allen Verhältnissen. Die conc. Lösung liefert beim Schütteln mit wässrigen *2-fach-schwefligsauren Alkalien* keine Krystalle.

Mit Basen. — Wässrige Mannitsäure zerlegt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung. Die *halb-mannitsauren Salze*, $C^{12}H^{10}M^2O^{14}$, sind mit Ausnahme des Blei- und Silberoxydsalzes leicht löslich in Wasser, meistens amorph, oder körnig-krystallisch. Sie lösen sich nicht in Weingeist und, wenn sie dadurch gefällt waren, nach dem Trocknen nur schwierig in Wasser, indem sie in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung zu harzigen Massen zusammenkleben. Sie sind sehr leicht zersetzbar. — Mannitsäure bildet auch *basische Salze*; *einfach-saure* vermochte GORUP-BESANEZ nicht zu erhalten. Die wässrige Säure wird durch *Kalk-*, *Magnesia-*, *Thonerde-*, *Zink-*, *Kadmium-*, *Kupfer-*, *Silber-* und *Quecksilbersalze* nicht gefällt.

Mannitsaures Kali. — Mit wässrigem Kali genau neutralisirte Mannitsäure trübt sich auf Zusatz von viel Weingeist von 90 Proc. und scheidet bräunliche halbflüssige Masse, vielleicht halb-mannitsaures Kali aus. Die zur Hälfte oder völlig mit Kalilauge neutralisirte Lösung erleidet beim Stehen oder Verdunsten im Wasserbade braune Färbung und Zersetzung, ohne Krystalle abzuscheiden.

Mannitsaurer Baryt. — Ueberschüssiges Barytwasser fällt wässrige Mannitsäure. Die mit Barytwasser neutralisirte klare Lösung der Mannitsäure wird beim Verdunsten im Wasserbade wiederholt sauer, wegen Zersetzung. Der mannitsaure Baryt enthält weniger Baryt, als der Formel des halb-sauren Salzes entspricht.

Mannitsaurer Kalk. — Kalkwasser verhält sich wie Barytwasser gegen Mannitsäure. Man erwärmt wässrige Mannitsäure mit kohlensaurem Kalk, so lange noch Aufbrausen erfolgt und bis die Lösung neutral geworden, fügt zum erkälteten Filtrat 2 Maass Weingeist von 0,82 spec. Gew., sammelt die niederfallenden Flocken, wäscht sie mit Weingeist, löst nochmals in Wasser und fällt wieder mit Weingeist. — Weisses erdiges Pulver; falls der Niederschlag unter Weingeist erhitzt wurde, mikroskopische runde Körner, ohne deutliche Krystallform. Verliert bei 100° anhängendes Wasser. — Löst sich nach dem Trocknen nur theilweis in Wasser und schmilzt beim Kochen damit zum braunen Harz, das nach dem Erkalten spröde ist.

			GORUP-BESANEZ.
Getrocknet.			Mittel.
12 C	72	30,76	30,33
10 H	10	4,28	4,39
2 Ca	40	17,09	16,69
14 O	112	47,87	48,59
$C^{12}H^{10}Ca^2O^{14}$	234	100,00	100,00

Mannitsaures Bleioxyd. — Essigsaures und salpetersaures Bleioxyd fällen aus wässriger Mannitsäure Niederschläge, die von 54,82 bis zu

67,8 Proc. wechselnde Mengen Bleioxyd halten, während ein Theil der Mannitsäure gelöst bleibt. Bleiessig fällt wässrige Mannitsäure vollständig. — *Halb.* — Man kocht wässrige Mannitsäure mit Bleioxyd und filtrirt heiss, wo sich aus dem Filtrat ein körnig-krystallischer Niederschlag absetzt, während ein Theil des Salzes als Harz ungelöst bleibt und theilweise Zersetzung erleidet. — Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in weiches, nach dem Erkalten sprödes Harz.

			GORUP-BESANEZ. Mittel.
12 C	72	17,93	17,64
10 H	10	2,49	2,37
2 Pb	207,4	51,66	51,45
14 O	112	27,92	28,54
$C^{12}H^{10}Pb^{2}O^{14}$	401,4	100,00	100,00

Wässrige Mannitsäure verhindert die Fällung der *Eisensalze* durch Reagentien theilweis.

Mannitsaures Kupferoxyd. — Ammoniakalische Kupferoxydsalze fällen aus wässriger Mannitsäure grünen Niederschlag. Wässrige Mannitsäure löst beim Kochen wenig Kupferoxydhydrat, aber reducirt einen Theil. Aus der mit essigsaurem Kupferoxyd vermischten wässrigen Säure fällt Weingeist blaugrünen Niederschlag, der mehr Kupferoxyd hält als das halbsaure Salz. — *Halb.* — Man erwärmt wässrige Mannitsäure mit grünem halb-kohlensauren Kupferoxyd (III, 388; bei Anwendung des blauen Kupfersalzes tritt leicht Reduction ein) und verdunstet die smaragdgrüne Lösung im Vacuum über Vitriolöl. Ein beim Erkalten der grünen Lösung sich bisweilen abscheidendes Salz pflegt mehr Kupferoxyd als das halbsaure zu halten. — Glänzend grüne, leicht zerreibliche Platten, unveränderlich bei 100°.

	Bei 100°.		GORUP-BESANEZ.
12 C	72	27,97	27,29
10 H	10	3,88	4,09
2 Cu	63,4	24,63	24,73
14 O	112	43,52	43,89
$C^{12}H^{10}Cu^{2}O^{14}$	257,4	100,00	100,00

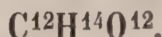
Quecksilberoxydulsalze und Ammoniak fällen aus wässriger Mannitsäure weissen, allmählich grau werdenden Niederschlag.

Mannitsaures Silberoxyd. — Concentrirter wässriger mannitsaurer Kalk erstarrt beim Vermischen mit syrupdickem salpetersauren Silberoxyd zum weissen Brei, den man mit kaltem Wasser auswäscht. — Hellolivengrünes oder grüngelbes Pulver. Zerlegt sich beim Erhitzen in der Fällungsflüssigkeit vollständig unter Ausscheidung von Metall.

			GORUP-BESANEZ. Mittel.
12 C	72	17,56	14,52
10 H	10	2,43	2,19
2 Ag	216	52,68	52,65
14 O	112	27,33	27,64
$C^{12}H^{10}Ag^{2}O^{14}$	410	100,00	100,00

Mannitsäure löst sich in *Weingeist* nach allen Verhältnissen, kaum in *Aether*.

Dulcit.



$C^{12}H^{14}O^{12}$.

A. LAURENT. *Compt. rend.* 30, 41; *Compt. chim.* 1850, 364; *Ann. Pharm.* 76, 358; *J. pr. Chem.* 49, 403; *Pharm. Centr.* 1850, 217. — *Compt. rend.* 31, 694; *Compt. chim.* 1851, 29; *Ann. Pharm.* 80, 345; *J. pr. Chem.* 53, 170.
JACQUELAIN. *Compt. rend.* 31, 625; *Compt. chim.* 1851, 21; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 345; *J. pr. Chem.* 53, 163.

Dulcose, LAURENT; *Dulcine*, JACQUELAIN. — Findet sich in Knollen unbekannter Abkunft, die 1848 von Madagaskar in grosser Menge nach Paris gesandt wurden, und wird aus diesen durch kochendes Wasser ausgezogen. Beim Erkalten schiessen Krystalle von Dulcit an, während ein farbloser, unkrystallisirbarer Syrup bleibt. LAURENT.

Eigenschaften. Farblose, stark glänzende Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems. Fig. 67, ohne t, aber mit m aus Fig. 69. Rhombisches Prisma u, dessen stumpfe Kante grade abgestumpft durch m; die Enden zugespitzt durch das Octaëder a, dieses durch die schiefe basische Fläche p abgestumpft. u:u (vorn) = 112°; u:u (seitlich) = 68°. u:m = 146°; m:p = 113° 45′ (berechn.); u:p = 109° 30′ (berechn.), a:p = 140° (beob.), a:u = 149° 30′ (beob.); a″:p = 115° 48′ (aus obigen Angaben berechn.), = 115° (beob.), a″:u = 134° 42′ (berechn.) = 135° 30′ (beob.). LAURENT. Schmilzt gegen 190°, LAURENT, bei 182° und erstarrt bei 181°, JACQUELAIN, krystallisch. Kracht zwischen den Zähnen. Geruchlos, schmeckt schwach süss. LAURENT. Ohne Rotationsvermögen. BIOT. JACQUELAIN. Neutral. Unter denselben Umständen wie Mannit sublimirbar. BERTHELOT.

			LAURENT.		JACQUELAIN.
			Früher.	Später.	
12 C	72	39,56	38,14	39,20	39,69
14 H	14	7,69	7,66	7,61	7,70
12 O	96	52,75	54,20	53,19	52,61
$C^{12}H^{14}O^{12}$	182	100,00	100,00	100,00	100,00

LAURENT und JACQUELAIN gaben früher andere Formeln. SOUBEIRAN (*Compt. rend.* 30, 339) hielt Dulcit für einerlei mit Mannit, worauf LAURENT seine Isomerie mit Mannit anerkannte.

Zersetzungen. 1. Verliert beim *Erhitzen* über 190° etwa 9 Proc. Wasser; ist der Verlust auf 10 Proc. gestiegen, so färbt sich der Rückstand und entwickelt brenzliche Producte, aber in Wasser gelöst, liefert er unveränderte Krystalle von Dulcit. LAURENT. Ohne Zweifel findet hierbei Bildung von Dulcitan und Rückbildung desselben zu Dulcit statt, wie BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 209) dieses auch annimmt (ob auf Versuche gestützt?). Zerlegt sich beim Erhitzen auf 275° unter Entwicklung von Kohlenoxydgas, ohne beträchtliche Färbung, zwischen 280 und 290° werden reichliche Mengen von Gasen entwickelt, die nach Essigsäure und Aceton riechen. JACQUELAIN. Es werden bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie aus Mannit erhal-

ten, ohne dass Kohle bleibt. LAURENT. — 2. Geräth beim Erhitzen kleiner Mengen auf Platinblech anscheinend ins Sieden, indem sich Gase und Dämpfe von Dulcit bilden, die sich entflammen und vollständig *verbrennen* JACQUELAIN. — 3. Trocknes *Chlorgas* wirkt im Sonnenlichte nicht auf Dulcit, auch nicht beim Einleiten in die auf 40° erwärmte Lösung. Aber leitet man Chlorgas über schmelzenden Dulcit, so wird Wasserstoff entzogen und Salzsäure gebildet, welche letztere theilweis mit dem Rest des Dulcits zu einer gepaarten Säure vereinigt bleibt. JACQUELAIN. Löst man das durch Chlor gebildete Product in Wasser, wobei sich lockere braune Flocken abscheiden, filtrirt, verjagt das überschüssige Chlor durch Aufkochen, fällt alle Salzsäure durch die genügende Menge schwefelsaures Silberoxyd, dann die Schwefelsäure durch Barytwasser, so bleibt eine neutrale, barythaltige und wiederum salzsäurehaltige Flüssigkeit, durch Schwefelsäure und durch salpetersaures Silberoxyd fällbar. Versetzt man dieselbe aufs neue mit schwefelsaurem Silberoxyd, so wird Chlorsilber und ein lösliches Silbersalz erhalten, das beim Verdunsten im Vacuum als unkrystallisirbare klebrige Masse zurückbleibt. JACQUELAIN. — 3. Verhält sich gegen *Zweifach-Jodphosphor* wie Mannit. BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 208). — 4. Durch *Salpetersäure* wird Dulcit in Schleimsäure verwandelt. LAURENT. Kocht man Dulcit nach LIEBIG's Methode (VII, 662, beim Milchzucker) mit Salpetersäure, so werden Schleimsäure, Oxalsäure und Traubensäure erhalten. So lange die Bildung der letzteren Säure noch fortdauert, hält die Lösung einen tartersaures Kupferoxydkali nach Art des Traubenzuckers reducirenden Stoff. Während also Milchzucker mit Salpetersäure (Rechts-) Tartersäure liefert, wird aus Dulcit bei gleichem Verfahren (inactive) Traubensäure erhalten. CARLET (*Compt. rend.* 51, 137 und 53, 343). — 5. Aus der Lösung in *rauchender Salpetersäure* wird Dulcit durch Zusatz von *Vitriolöl* und Eingiessen in Wasser als Hexanitrodulcit gefällt. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 51, 257). Wasser fällt die salpetersaure Lösung nicht.

4. Löst sich langsam in *Vitriolöl* ohne Färbung und bildet Dulcitschwefelsäure. Erhitzt man die Lösung über 40 bis 50°, so schwärzt sie sich unter Freiwerden von Kohlensäure und schwefliger Säure. JACQUELAIN. Nach BERTHELOT wird Dulcit bei 100° weder durch Vitriolöl noch durch rauchende *Salzsäure* verkohlt. Mit 20 Th. Wasser verdünntes Vitriolöl bildet bei 6stündigem Erhitzen auf 100° noch etwas Dulcitschwefelsäure, ohne den Rest des Dulcits zu verändern. Verdünnt man die Lösung von Dulcit in Vitriolöl und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so wird wässriger dulcitschwefelsaurer Baryt erhalten, der beim Verdunsten im Vacuum als durchscheinende klebrige Masse zurückbleibt, von bitterem, und scharfem Geschmack, in verdünntem Weingeist, weniger in absolutem und nicht in Aether löslich, nicht fällbar aus seinen Lösungen durch wässriges salpetersaures Bleioxyd und Silberoxyd. Aus seiner mit Bleiessig vermischten Lösung fällt Weingeist dulcitschwefelsaures Bleioxyd. JACQUELAIN.

5. Beim Erhitzen von Dulcit mit *Essigsäure*, *Buttersäure*, *Benzoesäure* und *Stearinsäure* auf 200°, mit *Tartersäure* auf 100° werden eigenthümliche Verbindungen, die *Dulcitanide* erhalten, welche in allen Beziehungen den Mannitaniden (VII, 790) gleichen und diesen entsprechend unter Aufnahme von Wasser in Dulcitan und Säure zerlegbar sind. BERTHELOT (*Compt. rend.* 41, 452).

6. Beim Kochen mit verdünnter (oder concentrirter, JACQUELAIN) *Kalilauge* wird Dulcit aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten unverändert. LAURENT. Sehr conc. Kalilauge bildet beim Kochen einen durch Weingeist nicht fällbaren Syrup. LAURENT. Durch schmelzendes *Kalihydrat* oder bei der trocknen Destillation mit *Kalk-Kalihydrat* wird Wasserstoff entwickelt, dem Spuren Ammoniak (aus dem Cyangehalt des Kali's? KR.) und wenig Sumpfgas beigemengt sind; zuweilen geht ein acetonartig riechendes Oel über. Im Rückstande bleiben kohlensaures, viel oxalsaures und wenig buttersaures Kali, letzteres nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure durch den Geruch kenntlich. JACQUELAIN. — 7. Scheidet aus *tartersaurem Kupferoxydkali* kein Kupferoxydul, auch nicht nach dem Kochen mit Säuren. BERTHELOT.

8. Durch *Bierhefe* wird Dulcit nicht in Weingährung versetzt. SOUBEIRAN. JACQUELAIN. Er erleidet dieselbe Zersetzung wie Mannit (VII, 793) in Weingeist, Milchsäure und Buttersäure, wenn er mit *Käs* (oder Pankreasgewebe) und *Kreide* bei 40° wochenlang in Berührung bleibt und bildet wie dieser in Berührung mit Testikelgeweben einen eigenthümlichen Zucker. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 348 und 372).

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser* und krystallisirt aus der kochend gesättigten Lösung beim Erkalten. — Wässriger Dulcit löst *Kalk*. BERTHELOT.

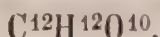
Mit Baryt. — Man fügt Barytwasser zu wässrigem Dulcit und engt die Lösung in einem Kolben ein. Beim Erkalten scheiden sich 4seitige Säulen aus, die durch eine spitze Pyramide mit rechtwinklicher Grundfläche beendigt sind. Diese wäscht man rasch mit wässrigem Weingeist. Verliert bei 170° 27,4 Proc. Wasser und hält 29,7 Proc. Baryum, der Formel $C^{12}H^{14}O^{12},2BaO + 14Aq$ entsprechend (Rechnung 27,33 Proc. HO, 29,71 Ba). LAURENT.

Dulcit ist nicht fällbar dnrch wässrigen *Bleizucker*, oder *Bleiessig*, LAURENT, nicht durch *salpetersaures Silberoxyd* und *Dreifach-Chlorgold* und wird auch bei Siedhitze nicht dadurch verändert. JACQUELAIN. Er wird aus seiner conc. Lösung durch ammoniakalischen Bleizucker niedergeschlagen. BERTHELOT.

Löst sich kaum in kochendem *Weingeist*. LAURENT.

Anhang zu Dulcit.

Dulcitan.



$C^{12}H^{12}O^{10}$.

BERTHELOT. *Chim. organ.* Paris 1860, 2, 209.

Dulcinane.

Wird durch längeres Erhitzen von Dulcit auf nahezu 200° oder durch Zerlegen von Dulcitaniden wie Mannitan (VII, 797) aus Mannit und Manitaniden erhalten und wie dieser gereinigt BERTHELOT. —

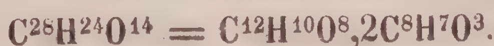
Durch Reduction von Hexanitrodulcit und Quadrinitrodulcit mit Eisenoxydulsalzen wird ein dickflüssiger Syrup erhalten, wohl Dulcitan. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 51, 258).

Kaum flüssiger, neutraler Syrup, der sich bei 120° merklich verflüchtigt, durch längere Berührung mit *Wasser* oder durch Erhitzen mit *Barytkrystallen* und Wasser theilweis wieder zu Dulcit wird.

Löst sich in *Wasser* und absolutem *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Gepaarte Verbindungen des Dulcits.

Buttersäuredulcitanester.



$$C^{28}H^{24}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},2C^{8}H^{7}O^{3}.$$

BERTHELOT. *Chim. organ.* 2, 210.

Dulcit butyrique. — Wird aus Buttersäure und Dulcit bei 120° wie Essigmannitanester (VII, 802) erhalten und wie dieser gereinigt.

Farb- und geruchloses, dickflüssiges Oel, von bitterem und Geschmack nach Buttersäure. Neutral. — Wird durch *weingeistige Salzsäure* in Buttersäurevinester und Dulcitan zerlegt.

Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Dulcitartersäure.



$$C^{28}H^{20}O^{30} = C^{12}H^{12}O^{10},2C^{8}H^{4}O^{10}.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 77.

Acide dulcitartrique. Nur als Kalksalz bekannt, das nach Art des mannitartersauren Kalks (VII, 805) dargestellt wird und nach dem Trocknen im Vacuum Wasser zurückhält, von dem 11,7 Proc. bei 110° fortgehen (8 At., Rechnung = 11,8 Proc. HO).

Bei 110°.			BERTHELOT.
28 C	168	31,23	31,6
26 H	26	4,83	5,3
36 O	288	53,53	53,3
2 CaO	56	10,41	9,8
$C^{28}H^{18}Ca^{2}O^{30},8HO$	538	100,00	100,0



Ist also nach dem Trocknen im Vacuum $C^{28}H^{18}Ca^{2}O^{30} + 16HO$.

Benzoedulcitanester.



$$C^{40}H^{20}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},2C^{14}H^{5}O^{3}.$$

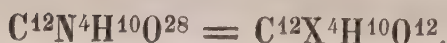
BERTHELOT. *Chim. organ.* 2, 211.

Dulcite benzoïque. — Wird aus Dulcit und Benzoesäure wie Essigmannitanester (VII, 802) erhalten.

Dem Terpenthin ähnliches, neutrales Harz, das durch *weingeistige Salzsäure* unter Bildung von Benzoevinester, durch *Kalkhydrat* in benzoesauren Kalk und ein Gemenge von Dulcit und Dulcitan, 47 Proc. betragend, zerlegt wird.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Aether*.

Quadrinitrodulcit.



$C^{12}N^{4}H^{10}O^{28} = C^{12}X^{4}H^{10}O^{12}$.

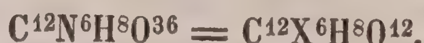
BÉCHAMP. *Compt. rend.* 51, 257; *Krit. Zeitschr.* 3, 657.

Hexanitrodulcit geht bei der freiwilligen Zersetzung, die unter Freiwerden von salpetersauren Dämpfen bei 30 bis 45° in einem Monat erfolgt, ohne Aenderung seiner Krystallform völlig in diese Verbindung über.

Härtere und weniger biegsame Nadeln als Hexanitrodulcit, aus Weingeist in schönen durchscheinenden Säulen krystallisirbar. — Schmilzt bei 130° zur teigigen Masse, völlig bei 140° und entwickelt bei 145° rothe Dämpfe.

Wird durch *Eisenoxydulsalze* reducirt und bildet nicht krystallisirbaren Syrup, wohl Dulcitan.

Hexanitrodulcit.



$C^{12}N^{6}H^{8}O^{36} = C^{12}X^{6}H^{8}O^{12}$.

BÉCHAMP. *Compt. rend.* 51, 257.

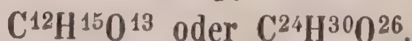
Dulcine trinitrique = $C^{6}H^{4}O^{3},3NO^{5}$. BÉCHAMP.

Man vermischt die Lösung von Dulcit in 5 Th. rauchender Salpetersäure mit 10 Th. Vitriolöl und giesst die sich trübende Mischung sogleich in viel Wasser. Der halbflüssige Niederschlag erstarrt langsam zur butterartigen Masse, die nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist in Nadeln erhalten wird.

Schöne farblose, biegsame Nadeln, die bei 68 bis 72° schmelzen. Entwickelt beständig salpetersaure Dämpfe und geht endlich völlig in Quadrinitrodulcit über. — Wird durch *Erhitzen* auf 90° unter regelmässiger Entwicklung rother Dämpfe zu einer teigigen Masse, dann zu einem harten, zerreiblichen, weissen, sauren Product. — Wird durch *Eisenoxydulsalze* wie Quadrinitrodulcit zerlegt.

Zuckerartiger Stoff $C^{12}H^{15}O^{13}$.

Melampyrit.



$C^{12}H^{15}O^{13}$ oder $C^{24}H^{30}O^{26}$.

HÜNEFELD. *J. pr. Chem.* 7, 233; 9,47 ; Ausz. *Berz. Jahresber.* 17, 312.

W. EICHLER. *Ueber das Melampyrin*, Moskau 1855; Ausz. *Lieb. Kopp* 1856, 665; *N. Repert.* 7, 529; *Chem. Centr.* 1859, 522; *Chim. pure* 2, 103.

Melampyrin. Findet sich im Kraut von *Melampyrum nemorosum*, HÜNEFELD, auch von *Scrophularia nodosa* und *Rhinanthus crista galli.* EICHLER.

Darstellung. 1. Man versetzt den Absud des blühenden getrockneten Krautes mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, kocht auf, filtrirt, engt auf ein kleines Maass ein und säuert mit Salzsäure an. Beim Erkalten und weiterem Einengen krystallisirt Melampyrit, der durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wird. EICHLER. — 2. Man kocht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, seiht ab, versetzt mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction, engt ein,

wo sich bernsteinsaurer Kalk abscheidet, und zersetzt den in das Filtrat übergehenden Melampyritkalk mit Salzsäure, wo Krystalle anschiessen, durch Umkrystallisiren zu reinigen. EICHLER. — HÜNEFELD verdunstet den Absud zum Syrup und lässt den Melampyrit herauskrystallisiren; aus den Mutterlaugen entfernt er die durch Bleizucker und Bleiessig fällbaren Stoffe, das überschüssige Blei durch Hydrothion und verdunstet wieder. Statt dessen fällt EICHLER den Absud mit Bleizucker, kocht das Filtrat mit Bleioxyd, entfernt gelöstes Blei durch Hydrothion und verdunstet.

Eigenschaften. Farblose durchsichtige Säulen, meistens zu Krusten vereinigt. Weniger süss als Milchzucker. Spec. Gew. 1,466 bei 15°. Schmilzt bei 186° ohne Gewichtsverlust zur klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch, mit blumenkohlartigen Auswüchsen erstarrt. Neutral. Ohne Rotationsvermögen. EICHLER.

Bei 100° oder geschmolzen.			EICHLER. Mittel.
12 C	72	37,70	37,79
15 H	15	7,85	7,83
13 O	104	54,45	54,38
$C^{12}H^{15}O^{13}$	191	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Geschmolzener Melampyrit färbt sich beim *Erhitzen* auf 280° schwach braun, aber erstarrt beim Erkalten noch krystallisch und verliert gegen 1 Proc. an Gewicht. — 2. Er stösst beim Erhitzen auf Platinblech schwachen Caramelgeruch aus, entzündet sich und *brennt* mit weisser Flamme. — 3. Löst sich in *Vitriolöl* zu Melampyritschwefelsäure und bräunt sich beim Erhitzen. — 4. Löst sich leicht in warmer *Salpetersäure* von 1,32 spec. Gew. und krystallisirt beim Erkalten anscheinend unverändert. Beim Erhitzen wird unter Entwicklung salpetriger Dämpfe Schleimsäure und Oxalsäure gebildet. — Die Lösung in kalter *Salpeterschwefelsäure* scheidet auf Zusatz von Wasser ein Oel aus, das sich in Weingeist und Aether unter Rücklassung eines weissen Pulvers löst. Letzteres wird bei eintägigem Einwirken von nur 6 Th. Salpeterschwefelsäure fast allein erhalten, während 10 bis 15 Th. Säure bei 20 bis 25° in 2 bis 3 Tagen hauptsächlich das in Aether lösliche Product bilden, welches aber selbst ein Gemenge von einer krystallisirbaren und einer öligen Nitroverbindung ist. Aus der in Aether unlöslichen pulverförmigen Nitroverbindung wird durch Hydrothionammoniak Melampyritammoniak erhalten. EICHLER.

Melampyrit wird weder durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, noch durch tartersaures Kupferoxydkali zersetzt. Er verändert sich nicht durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und 2fach-chromsaurem Kali und reducirt mit Kalilauge vermischt kein Quecksilberoxyd. Nicht gährungsfähig mit Bierhefe. EICHLER.

Verbindungen. Löst sich in 25,5 Th. *Wasser* von 15°, leicht in kochendem Wasser.

Melampyrit verbindet sich mit den *Basen.* Die Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die mit Bleioxyd und Kupferoxyd in Wasser unlöslich. Wässriger Melampyrit fällt die Metallsalze nicht. EICHLER.

Mit Ammoniak. — Melampyrit krystallisirt aus heissem wässrigen Ammoniak oder nach dem Erhitzen damit auf 120° unverändert,

aber beim Zerlegen von Nitromelampyrit (VII, 817) mit Hydrothion-Ammoniak, oder durch doppelte Zersetzung von Melampyritbaryt oder -Kalk mit kohlensaurem Ammoniak schiessen aus dem eingeengten Filtrat alkalisch reagirende, wasserhelle grade Säulen an, die bei 100° kein Ammoniak verlieren, beim Erhitzen unter Freiwerden von Ammoniak verkohlen, ohne vorher zu schmelzen und durch Säuren in Melampyrit und ein Ammoniaksalz zerlegt werden. Diese lösen sich leicht in Wasser. EICHLER.

Mit Kali. — Warmes weingeistiges Kali löst Melampyrit und scheidet beim Stehen Nadeln ab, von ätzend alkalischem Geschmack, leicht löslich in Wasser, die an der Luft Wasser und Kohlensäure aufnehmen und zu einem Gemenge von Melampyrit mit kohlensaurem Kali werden. EICHLER.

Mit Natron. — Der Kaliverbindung ähnliche kleine flache Nadeln, weniger leicht löslich in Weingeist.

Melampyrit-Baryt. — Beim Erhitzen von Melampyrit mit Wasser und Barytkrystallen entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten sechsseitige Säulen ausscheidet. Löst sich leicht in warmem Wasser, wenig in Weingeist, ohne dass dieser die wässrige Lösung fällt. Verliert bei 120° 26,73 Proc. Wasser. EICHLER.

			EICHLER.
$C^{12}H^{15}O^{13}$	191	40,64	
2 BaO	153,2	32,58	32,05
14 HO	126	26,78	26,73
$C^{12}H^{15}O^{13},2BaO+14HO$	470,2	100,00	

Wässriger Melampyrit löst *Kalk.* — Verbindet sich nicht mit *Magnesia.*

Melampyrit-Bleioxyd. — Bleizucker und Bleiessig fällen wässrigen Melampyrit nicht. Aus ammoniakalischem Bleizucker fällt wässriger Melampyrit weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100° 77,68 Proc. Bleioxyd hält, der Formel $C^{12}H^{15}O^{13},6PbO$ entsprechend (Rechnung 77,84 Proc. PbO). EICHLER.

Melampyrit-Kupferoxyd. — Beim Kochen von Melampyrit mit Kupfervitriol und Kali wird eine klare blaue Lösung erhalten. — Aus wässrigem Melampyrit fällt ammoniakalischer Kupfervitriol hellblauen Niederschlag, der nach dem Waschen mit schwachem wässrigen Ammoniak bei 100° grün wird und 55,25 Proc. Kupferoxyd hält, also nach der Formel $C^{12}H^{15}O^{13},6CuO$ zusammengesetzt ist (Rechnung 55,49 Proc. CuO). EICHLER.

Melampyrit löst sich in 1362 Th. *Weingeist* von 0,835 spec. Gew. Aus der Lösung in kochendem Weingeist scheiden sich beim Erkalten wenige klare Krystalle. — Löst sich schwierig in *Aceton, Holzgeist, Chloroform* und *Essigäther*, nicht in *Aether, Fune, Terpenthin-* und *Steinöl.* EICHLER.

Gepaarte Verbindung des Melampyrits.

Melampyritschwefelsäure.



$C^{12}H^{15}S^6O^{31} = C^{12}H^{15}O^{13},6SO^3$.

EICHLER. A. a. Orten.

Die Lösung von Melampyrit in Vitriolöl nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, vom schwefelsauren Bleioxyd getrennt und durch Hydrothion zerlegt, liefert nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis und Verdunsten des Filtrats Melampyritschwefelsäure als schwachgelben Syrup, von saurem und bitterem Geschmack, der beim Erhitzen unter Freiwerden von schwefliger Säure verkohlt.

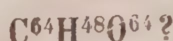
Melampyritschwefelsaurer Baryt. — Durch Auflösen von Melampyrit in Vitriolöl, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten des Filtrats in sehr gelinder Wärme. — Im feuchten Zustande terpenthinartige Masse, nach dem Austrocknen im Vacuum bei 40 bis 50° klares Gummi, das sich leicht in Wasser löst und durch Weingeist gefällt wird. Zerlegt sich bei 100°.

			EICHLER.
$C^{12}H^{12}O^{10}$	164	25,88	
3 BaO	229,8	36,26	36,45
6 SO^3	240	37,86	37,79
$C^{12}H^{12}Ca^{13}O^3,6SO^3$	633,8	100,00	

Das *Kalksalz* gleicht dem Barytsalz, aber wird aus der wässrigen Lösung nicht durch Weingeist gefällt. Es fällt weder *Bleiessig*, *salpetersaures Quecksilberoxydul* noch *Silbersalpeter*. EICHLER.

Anhang zu den Kohlehydraten.

Pectin.



$C^{64}H^{48}O^{64}$?

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 5, 100; 6, 282. — *Ann. Chim. Phys.* 41, 46.
PAYEN. *J. Pharm.* 10, 390.
BRACONNOT. *Ann. Chim. Phys.* 28, 173; 30, 96; *Schw.* 44, 141; 45, 400; *N. Tr.* 11, 1, 56; 13, 1, 126. — *J. chim. méd.* 1, 509; 15, 166. — *Ann. Chim. Phys.* 47, 266; *N. Tr.* 25, 2, 167. — *Ann. Chim. Phys.* 72, 433.
GUIBOURT. *J. chim. méd.* 1, 27; *Schw.* 44, 136; Ausz. *Mag. Pharm.* 11, 41.
MULDER. *Pogg.* 44, 432; *J. pr. Chem.* 14, 277. — *J. pr. Chem.* 16, 246.
FREMY. *J. Pharm.* 26, 368; *Ann. Pharm.* 35, 312; *J. pr. Chem.* 21, 1. — *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 9; *Ann. Pharm* 67, 257; *J. pr. Chem.* 45, 389; Vorläuf. Mitth. *Compt. rend* 24, 1046; *N. J. Pharm.* 12, 13.
SOUBEIRAN. *N. J. Pharm.* 11, 417; *J. pr. Chem.* 41, 309; *Pharm. Centr.* 1847, 513.
POUMAREDE u. FIGUIER. *Compt. rend.* 23, 918; *N. J. Pharm.* 11, 458. — *Compt. rend.* 25, 17; *N. J. Pharm.* 12, 81; *Ann. Pharm.* 64, 387; *J. pr. Chem.* 42, 25.
CHODNEW. *Ann. Pharm.* 51, 356.
FR. JAHN. *N. Br. Arch.* 45, 24 und 129.

Pflanzengallerte. Gélée vegetale. Grossuline.

VAUQUELIN zeigte 1790, dass der ausgepresste Saft von Tamarinden und andern Früchten in der Ruhe zur zitternden durchscheinenden Gallerte

erstarre, die durch Abtröpfeln des Saftes und Auswaschen gereinigt werden könne. Diese Gallerte, die dann von ihm, BOSTOCK und JOHN auch aus anderen Früchten abgeschieden wurde, löst sich kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkalien, und ist somit als Pectosinsäure zu betrachten. Indem BRACONNOT 1824 Pflanzentheile mit Alkalien auszog und den Auszug mit Säuren fällte, erhielt er Pectinsäure (oder ebenfalls Pectosinsäure?), von der er 1832 zeigte, dass sie nur theilweis und nicht in allen Früchten fertig gebildet, vielmehr häufig durch Einwirkung fixer Alkalien auf Pectin erzeugt sei. Seitdem hat FREMY die Pectinstoffe am genauesten untersucht. — Bei den Angaben CHODNEW's und POUMAREDE u. FIGUIER's ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, auf welche von FREMY's Pectinstoffen sie sich beziehen; CHODNEW's Pectin steht dem Parapectin FREMY's am nächsten, seine pectinige Säure und Ueberpectinsäure kommen mit keinem von FREMY's Pectinstoffen völlig überein. — Nach MULDER unterscheiden sich Pectin und Pectinsäure nur durch die verschiedenen Mengen unorganischer Stoffe, die mit derselben organischen Substanz verbunden sind. Ersteres ist als neutrales, letztere als saures Salz zu betrachten.

Vorkommen und Bildung. Viele Früchte, fleischige Wurzeln und andere Pflanzentheile (vergl. unten) halten, erstere im unreifen Zustande, eine in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Substanz, FREMY's *Pectose*, welche beim Reifen der Frucht, beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien die verschiedenen Pectinstoffe erzeugt. Von letzteren finden sich Pectin, Parapectin (und vielleicht Pectinsäure) in der reifen Frucht, während die überreife Frucht metapectinsaure Salze hält.

Pectinstoffe finden sich in Citronen, Pomeranzen, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Heidelbeeren, den Früchten von *Solanum Lycopersicon*, VAUQUELIN, BOSTOCK, JOHN; in Aepfeln, Birnen, Pflaumen, Aprikosen, im Kürbiss und den Früchten anderer Curcubitaceen, BRACONNOT; in den Knollen von *Dahlia pinnata*, *Helianthus tuberosus* und *Allium Cepa*; in den Wurzeln von *Scorzonera hispanica*, *Apium graveolens*, *Daucus Carota*, *Brassica Napus*, *Paeonia officinalis*, *Phlomis tuberosa*, *Rumex Patientia*, *Spiraea Filipendula*, BRACONNOT, *Gentiana lutea*, DENIS (*J. Pharm.* 22, 304); in der Wurzelrinde von *Aylanthus glandulosa*, PAYEN, in den Stengeln und Blättern der krautartigen Pflanzen, im Ahornholze, dem inneren Rindentheile sämmtlicher Bäume, in den Samenkörnern, überhaupt in jeder Pflanze. BRACONNOT. In den Früchten von *Arbutus Unedo* findet sich Parapectin. FILHOL (*Compt. rend.* 50, 1185). In den Chinarinden findet sich Pectin nach VELTMANN (*Schw.* 54, 388) und REICHEL (*Ueber Chinarinden u. deren chem. Bestandth.* Leipzig 1856), nicht nach REICHHARDT (*N. Br. Arch.* 92, 12).

Calluna vulgaris und *Erica herbacea* halten einen Pectinstoff, *Ledum palustre* ein Gemenge von Pectin und Parapectin. ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 9, 312). Ueber Gallerten aus Fichtennadeln, Fichtenrinde und aus *Thuja occidentalis* vergl. VI, 597; Gallerten aus Gelbschoten und den Früchten von *Syringa* sind im Anhang abgehandelt. — Eine Gallerte aus *Fucus crispus* wurde von MULDER (*J. pr. Chem.* 15, 293) und HERBERGER (*Repert.* 49, 348), eine solche aus *Fucus amylaceus* von RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 6, 8), aus *Rivularia tubulosa* von BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 70, 206) untersucht.

Die Existenz der Pectose in Pflanzentheilen ergibt sich aus folgenden Beobachtungen.

Aus dem Saft reifer, nicht aus dem unreifer Früchte fällt Weingeist Pectin. Wäscht man den Brei unreifer Früchte mit Wasser, so lange dieses noch sauer abläuft, und kocht das rückbleibende Fruchtfleisch mit Wasser, so geht kein Pectin in Lösung, aber gekochte unreife Früchte oder die Lösungen, welche durch Kochen von ausgewaschenem Fruchtfleisch mit verdünnten

Säuren oder saurem Fruchtsaft erhalten werden, sind reich an Pectin. FREMY.

Macerirt man Fruchtfleisch oder Wurzeln mit starker Salzsäure mehrere Tage, so finden sich in der Lösung nur Spuren Pectin, aber durch einige Minuten fortgesetztes Kochen mit schwach saurem Wasser geht es in Lösung. Hierbei müssten unlösliche Verbindungen des Pectins, wenn solche sich im Fruchtfleisch fänden, schon in der Kälte zerlegt werden. FREMY.

Beim Reifen der Frucht wird die anfangs dicke und durch mehrere übereinanderliegende Membranen gebildete Zellenwand dünner und in lösliche Producte verwandelt, indem die incrustirenden Schichten der Pectose sich als Pectin auflösen. Bringt man unter dem Microscop einen dunnen Schnitt der Frucht einige Stunden mit wässrigem Kupferoxydammoniak zusammen, so löst sich die Holzfaser, der unlösliche Rückstand zeigt noch die Form der Zelle und ist durch grünes pectinsaures Kupferoxyd gebildet, welches durch Säuren unter Ausscheidung von Pectinsäure entfärbt wird. Hier wird aus der Pectose Pectinsäure gebildet, während sie sich beim Behandeln mit verdunnten Säuren als Pectin, beim Kochen mit Kalkmilch als Metapectinsäure löst. FREMY.

SOUBEIRAN's und CHODNEW's (vergl. unten) Beobachtungen stimmen mit denen FREMY's nicht ganz überein. Zerreibt man nicht völlig reife, geschälte Quitten zum Brei, filtrirt den Saft ab, kocht auf, filtrirt wieder, erkältet und vermischt mit viel Weingeist, so entsteht nur sehr wenig Gallerte. Wäscht man das zurückbleibende Mark, kocht es in noch schwach saurem Zustande einige Minuten mit Wasser, endlich nochmals mit verdunnter Salzsäure, so wird jedesmal Gallerte erhalten. — Völlig reife Quitten geben wenig Gallerte beim Fällen ihres Saftes mit Weingeist, viel wenn man die ganze Frucht mit Wasser kocht. Die Gallerte löst sich nach dem Auswaschen mit Weingeist nur theilweis in Wasser, theilweis erst nach nochmaligem Kochen mit saurem Wasser. Auch aus dem Saft anderer Früchte fällt Weingeist in Wasser nur theilweis lösliche Pectinstoffe. SOUBEIRAN. Vergl. noch mehrere derartige Versuche SOUBEIRAN's (*N. J. Pharm.* 11, 418 und 12, 420).

CHODNEW erhält aus gewaschenen Wurzeln oder unreifen Früchten durch Auskochen mit Salzsäure kein Pectin, sondern seine pectinige Säure (vergl. VII, 822), worauf den mit Säuren erschöpften Substanzen durch Auskochen mit Kalilauge (nicht mit Ammoniak) noch Ueberpectinsäure entzogen werden kann. Er hält beide, pectinige Säure $C^{28}H^{21}O^{25}$ und Ueberpectinsäure $C^{28}H^{19}O^{27}$, für fertig gebildet im Fruchtfleisch und der Wurzel und für fähig, beim Auskochen der nicht mit Säuren erschöpften Substanzen Pectinsäure zu liefern nach der Gleichung: $C^{28}H^{21}O^{25} + C^{28}H^{19}O^{27} = 2C^{28}H^{20}O^{26}$. Aber da seine pectinige Säure durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Säuren in Pectinsäure umgewandelt wird, was allem Anschein nach ohne Freiwerden von Wasserstoff oder Aufnahme von Sauerstoff vor sich geht, so können beide Säuren nicht in der durch die Formel ausgedruckten Beziehung zu einander stehen. Die pectinige Säure findet sich nach CHODNEW in den weissen Rüben mit Kalk verbunden und kann nach Entfernung des Kalks mit kalter Salzsäure durch kochendes Wasser ausgezogen werden.

Darstellung. Man fällt aus dem ausgepressten und filtrirten Saft sehr reifer Birnen den gelösten Kalk mit Oxalsäure, das Eiweiss durch Gerbsäure und vermischt das Filtrat mit Weingeist, wo Pectin in langen Fäden niederfällt. Diese werden durch Waschen mit Weingeist, öfteres Auflösen in kaltem Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt, bis endlich in der Lösung weder Zucker noch eine organische Säure zu finden ist. FREMY. Reines Pectin lässt keinen Rückstand, wenn die mit überschüssigem Barytwasser behandelte und vom pectinsauren Baryt abfiltrirte Lösung verdunstet wird. FREMY.

BRACONNOT kocht den frisch ausgepressten Saft reifer Aepfel einige Zeit, um Eiweiss zum Gerinnen zu bringen, fällt das Filtrat mit Weingeist und reinigt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist.

Guibourt lässt Johannisbeersaft etwas gähren und zur Gallerte erstarren und kocht diese mit Weingeist. So wird wohl Pectosinsäure erhalten. Kr.

Poumarede u. Figuier lassen zerkleinerte Gentianawurzeln in warmem Wasser aufweichen, waschen sie mit Wasser und sehr verdünnter Essigsäure aus, digeriren die so vorbereiteten Wurzeln mit sehr verdünnter Salzsäure $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden bei 80 bis 90° und fällen die Lösung mit Weingeist von 36 Grad. Das gefällte Pectin durch Auspressen, wiederholtes Auflösen, Fällen und Auswaschen mit Weingeist und Aether gereinigt, ist eine neutrale, leichte, holzfaserähnliche Substanz, 8 bis 9 Proc. Asche und bei 120° im Mittel 43,38 Proc. C, 5,67 H und 50,95 O haltend, nach P. u. F. der Holzfaser isomer. Es wird durch Vitriolöl nicht geschwärzt, durch Salpeterschwefelsäure in Pyroxylin verwandelt und reducirt Eisenoxydsalze. Aus seiner wässrigen Lösung ist es durch conc. wässrige Alkalien und durch viele Salze fällbar. In wässriger Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge behandelt, wird es durch Säuren nicht als Pectinsäure gefällt, sondern durch Zusatz von Weingeist mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten. Erst dann erfolgt die Umwandlung des Pectins in Pectinsäure, wenn die in ersterem enthaltenen Mineralsubstanzen eine (mir nicht verständlich gewordene, Kr.) Umwandlung erlitten haben. — Aus Mohrrüben erhalten Poumarede u. Figuier ein (vom Vorigen verschiedenes?) Pectin durch Auskochen des mit Wasser und verdünnter Essigsäure ausgewaschenen Wurzelbreis mit verdünntem kohlensauren Natron und Fällen der mit Salzsäure neutralisirten Lösung mit Weingeist. Auch dieses löst sich noch in Wasser und hält bei 120° 43,33 Proc. C, 5,66 H und 51,01 O.

Mulder fällt den ausgepressten und filtrirten Saft von Aepfeln mit Weingeist und kocht den Niederschlag zur Entfernung von Zucker, Aepfelsäure und Gerbstoff mit Weingeist aus. Solches Pectin aus süssen Aepfeln hält nach Abzug von 5,9 Proc. Asche 44,59 Proc. C, 5,35 H und 50,06 O, aus sauren Aepfeln nach Abzug von 9,3 Proc. Asche 45,23 C, 5,47 H und 49,30 O. Es wird durch Schütteln seiner wässrigen Lösung mit Bleioxydhydrat gefällt, so auch durch Bleiessig. Letzterer Niederschlag hält 56,62 Proc. Bleioxyd, nach Abzug desselben 45,00 Proc. C, 5,37 H und 49,63 O. (Wo bleibt die Asche? Kr.).

Chodnew erhält *Pectin* a. durch Auskochen von zerriebenen Birnen mit Wasser, Fällen des filtrirten Safts mit Weingeist und Auswaschen mit Weingeist und Aether, wobei es durch jedesmaliges Auspressen undurchsichtig und holzfaserartig wird und nach dem Trocknen bei 115° 8,63 Proc. Asche hält, nach Abzug derselben 46,04 Proc. C, 5,50 H und 48,46 O. Dieses Pectin wird nicht durch salzsauren Baryt, aber durch Bleizucker und Kupfervitriol gefällt, stimmt also eher mit Fremy's Parapectin (VII, 825) überein. — b. Oder er erhält es durch Aufkochen von ausgepresstem Saft zerriebener Aepfel, Ausfällen mit Weingeist, Wiederauflösen in Wasser und Fällen der mit Salzsäure versetzten Lösung mit Weingeist. Es hält dann 1,6 Proc. Asche, nach Abzug derselben 43,75 C, 5,52 H und 50,73 O. Dieses Pectin verhält sich wie das nach a. erhaltene, aber reagirt schwach sauer und reducirt zuweilen wässriges Kupferoxydkali. Seine Bleiverbindungen halten 23 und 30,45 Proc. Bleioxyd. Nach b. aus Birnen dargestellt hält es 1,23 Proc. Asche und 43,79 Proc. C, 5,84 H und 50,37 O. Chodnew gibt die Formel $C^{28}H^{21}O^{24}$.

Chodnew's *Pectinige Säure* wird aus gewaschenem Brei von weissen Rüben oder Aepfeln durch Auskochen mit Salzsäure und Fällen mit Weingeist erhalten, mit Weingeist und Aether gewaschen, gepresst und bei 120° getrocknet. Holzfaserartige, nicht zerreibliche Masse, schwach sauer, auch nach dem Trocknen in Wasser löslich. Hält 0,83 Proc. Asche und im Mittel 43,16 Proc. C, 5,60 H und 51,24 O, nach Chodnew $= C^{28}H^{21}O^{25}$. Wird durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in Pectinsäure verwandelt, aus der wässrigen Lösung durch überschüssige Kalilauge oder überschüssiges Kalkwasser als Gallerte gefällt, nicht durch salzsaures Kali. Hat man zu ihrer Lösung vorher Ammoniak gesetzt, so erzeugt salzsaures Kali in Salzsäure lösliche Gallerte. Aus wässriger pectiniger Säure fällt Bleizucker in

Essigsäure lösliche Gallerte, die bei 120° 34,02 Proc. C, 4,22 H, 39,63 O und 22,13 PbO hält ($C^{28}H^{20}O^{24}$,PbO, CHODNEW). Ein Gemenge von wässriger pectiniger Säure und salpetersaurem Silberoxyd wird nach einiger Zeit dickflüssig, färbt sich schwach dunkelroth, nach Zusatz von etwas Ammoniak beim Erwärmen dunkelbraunroth; Weingeist fällt aus demselben Gallerte, die bei 100° röthlich wird und 33,62 Proc. C, 4,12 H, 39,05 O und 23,21 AgO hält ($C^{28}H^{20}O^{24}$,AgO CHODNEW). Diese pectinige Säure hält CHODNEW vielleicht für einerlei mit Pectin. Ueber CHODNEW's Ueberpectinsäure vergl. bei Pectinsäure.

Eigenschaften. Weisse amorphe Masse, die durch Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in durchsichtigen Blättchen, BRACONNOT, durch Fällen ihrer conc. Lösung in Fäden, aus ihrer verdünnten Lösung als Gallerte erhalten wird. Neutral. Geschmacklos. Ohne Rotationsvermögen. FREMY.

Berechnung nach FREMY.			FREMY. Mittel.
64 C	348	40,67	39,92
48 H	48	5,08	5,50
64 O	512	54,25	54,58
$C^{64}H^{48}O^{64}$	944	100,00	100,00

Nach Abzug von etwa 1 Proc. Asche. — Von FREMY's Analysen abweichende Zahlen erhielten MULDER, CHODNEW und POUMAREDE u. FIGUIER, die auch andere Formeln (vergl. oben) aufstellten. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 62) gab die Formel $C^{32}H^{24}O^{30}$,2HO, BERZELIUS (*Jahresb.* 24, 373) $C^{24}H^{16}O^{20}$, GMELIN $C^{24}H^{18}O^{24}$. Mit Annahme dieser Formeln würden auch die der anderen Pectinstoffe Abänderungen erleiden. Auch FREMY's Formeln für sämmtliche Pectinstoffe werden vielfach bezweifelt.

Zersetzungen. *Erhitzt* man Pectin (oder einen der anderen Pectinstoffe) auf 200°, so wird unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasser schwarze Pyropectinsäure gebildet. Diese hält 51,32 Proc. C, 5,33 H und 43,35 O, der Formel $C^{14}H^{9}O^{9}$ (Rechnung 50,96 C, 5,46 H und 43,58 O) entsprechend, löst sich nicht in Wasser, aber in wässrigen Alkalien mit brauner Farbe. FREMY. — Beim *Verbrennen* riecht Pectin wie verbrennende Tartersäure. FREMY. — Durch *Salpetersäure* wird aus Pectin sehr leicht Zuckersäure und bei längerem Kochen Schleimsäure gebildet. FREMY. Es färbt sich nicht mit Salpetersäure, bildet Schleimsäure, aber keinen Zucker. CHODNEW. Die Lösung von Pectin in concentrirter Salpetersäure scheidet auf Zusatz von Wasser Pectinsäure ab. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 52, 294).

Unter dem Einflusse von *Wasser*, *Säuren* oder *Alkalien* erleidet Pectin Umwandlungen und erzeugt unter Aufnahme oder Austritt von Wasser, oder durch alleinige Molecularveränderung andere Pectinstoffe, von denen die zuerst entstehenden häufig durch das angewandte Reagens selbst weiter verändert werden. Mehrere dieser Pectinstoffe können auch direct aus Pectose entstehen.

Die in Früchten und Wurzeln neben Pectose sich findende *Pectase* verhält sich dem Pectin gegenüber als Ferment, etwa wie Emulsin und Diastase gegen andere Körper. Sie wird durch Weingeist aus Mohrrüben- und Runkelrübensaft gefällt und verliert dabei ihre Löslichkeit in Wasser. Unreife

Aepfel und andere Früchte halten sie in unlöslichem Zustande. Sie wird unwirksam durch Fäulniss oder längeres Kochen mit Wasser. FREMY.

Uebersicht über die Umwandlungen des Pectins und die Beziehungen der Pectinstoffe zu einander, nach FREMY.

1. *Pectose* wird durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Pectin verwandelt, welches bei längerem Kochen selbst in Metapectinsäure übergeht.

2. Sie wird durch Kochen mit Kalkmilch zu Metapectinsäure. Wohl, indem zuerst Pectinsäure entsteht.

3. *Pectin* verwandelt sich beim Stehen seiner wässrigen Lösung in Metapectinsäure. Ist zugleich Pectase vorhanden, so erfolgt die Umwandlung rascher, indem nacheinander Pectosinsäure, Pectinsäure, endlich ebenfalls Metapectinsäure entstehen. — Beim Kochen von Pectin mit Wasser wird Parapectin gebildet.

4. Pectin wird durch Kochen mit starken Säuren zu Metapectinsäure.

5. Es wird durch kalte verdünnte wässrige Alkalien in Pectosinsäure und rasch weiter in Pectinsäure, durch Kochen mit starken Alkalien in Metapectinsäure übergeführt.

6. *Parapectin* wird durch Kochen mit verdünnten Säuren zu Metapectin; wässrige Alkalien verwandeln es in pectinsaures Salz.

7. *Metapectin* wird durch Alkalien in pectinsaures Salz verwandelt.

8. *Pectosinsäure* geht in Pectinsäure über beim Kochen mit reinem oder alkalischem Wasser oder in Berührung mit Pectase. — Sie bildet beim Kochen mit wässrigen Alkalien Metapectinsäure.

9. *Pectinsäure* wird durch Wasser bei längerer Berührung in der Kälte, rascher beim Kochen in Parapectinsäure, dann weiter in Metapectinsäure verwandelt. Auch Kochen mit Säuren oder Alkalien bildet Metapectinsäure.

10. *Parapectinsäure* verwandelt sich in Berührung mit Wasser rasch in Metapectinsäure.

11. *Metapectinsäure* kann nicht in andere Pectinkörper verwandelt werden.

Zu 3. Frisch bereitetes wässriges Pectin wird durch Bleizucker nicht niedergeschlagen, aber mehrtägiges Stehen der wässrigen Lösung macht es durch Bleizucker fällbar. Der zuerst entstehende Niederschlag hält 15,67 Proc. Bleioxyd; kocht man dasselbe Pectin oder lässt es längere Zeit mit Wasser stehen, so werden Niederschläge mit 16,54 und 24,6 Proc., endlich nach sehr langem Kochen mit 49,42 Proc. Bleioxyd erhalten. FREMY.

Vermischt man wässriges Pectin bei 30° mit Pectase, so wird die Lösung nach kurzer Zeit gallertartig durch Ausscheidung von Pectosinsäure. Diese Umwandlung bewirkt auch die unlösliche Pectase (vergl. oben), sie erfolgt auch bei Luftabschluss und ohne Gasentwicklung. Der Saft von Mohrrüben und Runkelrüben bewirkt die gleiche Zersetzung von Pectinlösungen, wegen Gehalt an löslicher Pectase, dagegen wirkt der Saft von unreifen Aepfeln und andern unreifen Früchten nicht auf Pectin, wohl aber das Fruchtfleisch, welches unlösliche Pectase hält. Durch weitere Veränderungen der Pectosinsäure wird endlich Metapectinsäure erzeugt, der kein anderes Product beigemengt bleibt. FREMY.

Die Gallerte, zu welcher der Saft getrockneter Früchte erstarrt, löst sich meistens in kochendem Wasser und ist dann durch aufeinanderfolgende Umwandlung der Pectose in Pectin und Pectosinsäure (unter dem Einflusse von Säuren und Pectase) gebildet. Doch kann auch bei raschem Erhitzen von Früchten die Pectase wirkungslos werden, bevor sie das Pectin verändert hat. Andere Gallerten sind durch Lösung von Pectinsäure in organischsauren Salzen gebildet. FREMY.

Zu 4. Auch durch mehrstündiges Kochen von Pectin mit verdünnten Säuren wird kein Zucker gebildet. FREMY. — Es färbt sich beim Kochen mit wenig Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure rosenroth, worauf Weingeist nichts oder nur wenige Flocken fällt, die sich beim Stehen abscheiden. Die Lösung hält Zucker und ein lösliches Barytsalz, vielleicht von Aepfelsäure. CHODNEW.

Zu 5. Selbst die kleinste Menge fixes Alkali bildet aus Pectin Pectinsäure, grosse Mengen des Alkalis scheiden basisch-pectinsaures Salz aus. BRACONNOT. Kaltes wässriges Ammoniak, Kali, Natron oder kalte wässrige kohlensaure Alkalien bilden zuerst Pectosinsäure. FREMY. Pectin zerlegt beim Kochen die kohlensauren alkalischen Erden und bildet lösliche Verbindungen, aus denen Pectin wieder erhalten werden kann. Mit überschüssigem Kalkwasser bildet es unlöslichen pectinsauren Kalk, ohne dass eine organische Substanz gelöst bleibt. Durch überschüssiges Alkali wird es augenblicklich zu Pectinsäure, die durch Säuren gefällt werden kann, aber wenn auf diesem Wege erhalten, sich sehr leicht in Metapectinsäure verwandelt. FREMY. Setzt man zu kaltem wässrigen Pectin (oder pectiniger Säure) wenig Kalilauge, so fällen Säuren eine Gallerte, die sich nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Weingeist und dem Trocknen bei 120° leicht in Wasser löst und durch Säuren nicht gefällt wird, also noch keine Pectinsäure ist. Diese Gallerte gibt ein Bleisalz mit 23,2 Proc. Bleioxyd. CHODNEW. — Versetzt man kochendes wässriges Pectin mit überschüssiger Kalilauge, so fällen Säuren häufig nichts mehr, da die anfangs gebildete Pectinsäure bereits in Metapectinsäure verwandelt ist. CHODNEW.

Verbindungen. Pectin löst sich leicht in *Wasser*. Die Lösung ist schleimig und sehr dickflüssig, aber erstarrt, wenn sie frei von Eiweissstoffen, nicht zur Gallerte. FREMY.

Pectin verbindet sich mit den alkalischen Erden. Vergl. VII, 824. — Es wird nicht durch *Bleizucker*, aber durch *Bleiessig* aus der wässrigen Lösung gefällt. FREMY. Die früher von FREMY beschriebene Bleiverbindung scheint Parapectin (VII, 826) enthalten zu haben.

Weingeist fällt aus concentrirtem wässrigen Pectin Fäden, aus verdünntem durchsichtige Gallerte. FREMY. — Wird durch *Gallustinctur* nicht gefällt. BRACONNOT.

Parapectin.



$C^{64}H^{46}O^{62}$?

FREMY. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 14.

Wie Pectin und Metapectin löslich in Wasser, vom ersten durch seine Fällbarkeit durch Bleizucker unterschieden, nicht fällbar durch salzsauren Baryt wie das letztere. Vergl. VII, 820 (Vorkommen) und VII, 824.

Wässriges Pectin verliert bei mehrstündigem Kochen seine gummiartige Beschaffenheit, indem es in Parapectin übergeht, das durch Weingeist als durchscheinende Gallerte gefällt wird. So hält es noch Eiweissstoffe, die durch Zusatz von wenig Bleiessig zur wässrigen Lösung ausgefällt werden.

Dem Pectin gleichende, amorphe, neutrale Substanz. Geschmacklos. Bei 100° mit Pectin isomer, aber verliert beim Erhitzen auf 140° 2 At. Wasser.

	Bei 140°.		Fremy. a	b	c
64 C	384	41,48	41,51	42,88	43,77
46 H	46	4,97	5,48	5,68	5,41
62 O	496	53,55	53,01	51,44	50,82
$C^{64}H^{46}O^{62}$	926	100,00	100,00	100,00	100,00

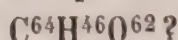
a ist mehrfach gereinigtes Parapectin, b und c sind weniger rein.

Parapectin wird durch Kochen mit verdünnten *Säuren* in Metapectin, durch wässrige *Alkalien* in pectinsaures Salz verwandelt.

Parapectin-Bleioxyd. — Wässriges Parapectin fällt Bleizucker. Der Niederschlag hielt 1 Mal 11,9 Proc. ($C^{64}H^{46}O^{62}$,HO,PbO = 10,7 Proc. PbO), in anderen Fällen 18,8 bis 19,6 Proc. oder noch mehr Bleioxyd.

	Halb-Parapectinbleioxyd.		Fremy.
64 C	384	33,41	33,06
46 H	46	4,00	4,29
62 O	496	43,16	43,45
2 PbO	223,4	19,43	19,20
$C^{64}H^{46}O^{62}$,2PbO	1149,4	100,00	100,00

Metapectin.



$C^{64}H^{46}O^{62}$?

Fremy. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 17.

Wie Pectin und Parapectin in Wasser löslich, von beiden durch Fällbarkeit durch salzsauren Baryt und saure Eigenschaften unterschieden. Vergl. VII, 824.

Parapectin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren rasch in Metapectin verwandelt. — Unkrystallisirbar. Reagirt sauer. Das bei 100° getrocknete Metapectin verliert bei 140° 2 At. Wasser.

	Bei 140°.		Fremy.
64 C	384	41,48	41,85
46 H	46	4,97	5,58
62 O	496	53,55	52,57
$C^{64}H^{46}O^{62}$	926	100,00	100,00

Wird durch *Alkalien* in pectinsaures Salz verwandelt. — Löst sich in *Wasser;* hält die Lösung zugleich Salzsäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure, so fällt Weingeist gallertartige Verbindungen dieser Säuren mit Metapectin. Aus wässrigem Metapectin fällt *salzsaurer Baryt* einen Niederschlag, der 14 bis 15 Proc. BaO hält ($C^{64}H^{46}O^{62}$,2BaO = 14,1 Proc. BaO).

	Metapectin-Bleioxyd.		Fremy.
64 C	384	33,41	33,29
46 H	46	4,00	4,43
62 O	496	43,16	41,98
2 PbO	223,4	19,43	20,30
$C^{64}H^{46}O^{62}$,2PbO	1149,4	100,00	100,00

Pectosinsäure.

? $C^{32}H^{23}O^{31}$ oder $C^{64}H^{46}O^{62}$.

FREMY. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 22.

Wie Pectinsäure unlöslich in kaltem Wasser, durch ihre Löslichkeit in kochendem von dieser unterschieden. Vergl. VII, 824.

Entsteht als erstes Product durch Einwirken von Pectose oder kalten wässrigen Alkalien auf wässriges Pectin, wobei die Lösungen sogleich oder nach Zusatz von Säuren zur Gallerte erstarren, aber wird durch weitere Einwirkung derselben Agentien oder durch Kochen mit Wasser rasch in Pectinsäure verwandelt. Reagirt sauer.

			FREMY.
32 C	192	41,48	41,08
23 H	23	4,97	5,25
31 O	248	53,55	53,67
$C^{32}H^{23}O^{31}$	463	100,00	100,00

Löst sich kaum in kaltem *Wasser*, gar nicht in säurehaltigem, aber leicht in kochendem Wasser, beim Erkalten Gallerte bildend. — Die gallertartigen amorphen *pectosinsauren Salze* werden durch überschüssige Basen leicht in pectinsaures Salz verwandelt, sie lösen sich, wenn rein, völlig in warmer verdünnter Säure, während pectinsaure Salze Pectinsäure zurücklassen.

Pectosinsaurer Baryt. — Wird durch zur vollständigen Fällung ungenügendes Barytwasser aus wässrigem Pectin niedergeschlagen. Hält im Mittel 24,4 Proc. Baryt ($C^{32}H^{21}O^{29}$,2BaO=25,3 Proc. BaO).

Pectosinsaures Bleioxyd.			FREMY.
32 C	192	28,72	28,82
21 H	21	3,14	3,49
29 O	232	34,72	34,94
2 PbO	223,4	33,42	32,75
$C^{32}H^{21}O^{29}$,2PbO	668,4	100,00	100,00

Pectinsäure.

$C^{32}H^{22}O^{30}$?

BRACONNOT. (1824). *Ann. Chim. Phys.* 28, 173; 30, 96; auch *Schw.* 44, 141; 45, 400; *N. Tr.* 11, 1, 56; 13, 1, 126; *Ann. Pharm.* 5, 275. — *Ann. Chim. Phys.* 47, 266; *N. Tr.* 25, 2, 167.
REGNAULT. *J. Pharm.* 24, 201; *J. pr. Chem.* 14, 270.
MULDER. *Pogg.* 44, 432; *J. pr. Chem.* 14, 277; 16, 246.
FREMY. *J. Pharm.* 26, 368; *J. pr. Chem.* 21, 1; *Ann. Pharm* 35, 322. — *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 24; *J. pr. Chem.* 45, 402; *Ann. Pharm.* 67, 276.
FROMBERG. *Scheik. Onderzoek.* 2, 31; *J. pr. Chem.* 32, 179; *Ann. Pharm.* 48, 56.
CHODNEW. *Ann. Pharm.* 51, 360.

Gallertsäure. Pectische Säure. — Von BRACONNOT entdeckt, zuerst von REGNAULT analysirt. Vergl. VII, 824.

Vorkommen. Obgleich Pectinsäure aus den meisten oder allen Pflanzen erhalten werden kann, findet sie sich in ihnen nicht oder nicht immer fertig gebildet, BRACONNOT, sondern erzeugt sich erst aus Pectose oder Pectin.

Fremy. Auch Chodnew nimmt an, dass Pectinsäure nicht fertig gebildet vorkommt, obgleich er ihre Bildung in anderer Weise erklärt. Vergl. VII, 821.

Kocht man Mohrrüben, Runkel- oder Steckrüben mit schwacher Säure, um alle Pectose in Pectin zu verwandeln, so lange noch Pectin in Lösung geht, so ziehen alkalische Flüssigkeiten aus dem Rückstande keine oder nur kleine Mengen Pectinsäure, und zwar aus alten Wurzeln mehr als aus frischen. Die meiste Pectinsäure ist somit erst erzeugt, da aber Pectinsäure selbst beim Kochen mit Säuren verändert und dann gelöst wird, so ist der Versuch nicht entscheidend. Fremy. An einem anderen Orte gibt Fremy an, dass dennoch mit Säuren erschöpfte Früchte und Wurzeln an Alkalien Pectinsäure abgeben.

Bildung. Vergl. VII, 824. — Ueber Bildung von Pectinsäure oder Parapectinsäure nach Schoonbrodt vergl. beim Zucker (VII, 687); über Sacc's Pectinsäure aus Holz vergl. unten.

Darstellung. 1. Man kocht gut ausgewaschenen Mohrrübenbrei mit schwach salzsäurehaltigem Wasser, wodurch Pectin in Lösung geht. Dieses verwandelt man durch Kochen mit der richtigen (durch Proben festzustellenden) Menge wässrigen kohlensauren Natrons in pectinsaures Natron, fällt die Lösung durch Salzsäure und trocknet die ausgeschiedene Pectinsäure zuerst im Vacuum, dann bei erhöhter Temperatur. Bei zu wenig kohlensaurem Natron kann Pectinsäure, bei zu viel Metapectinsäure entstehen. Fremy. — 2. Man wäscht den Brei von geschälten weissen Rüben mit Wasser aus, presst aus und kocht den Rückstand $^3/_4$ Stunden mit Wasser, dem $^1/_{10}$ kohlensaures Natron oder etwas Kalihydrat zugesetzt worden. Man filtrirt, fällt die Lösung mit salzsaurem Kalk und zerlegt den pectinsauren Kalk durch Kochen mit Salzsäure. Braconnot. Regnault. Simonin (*J. Pharm.* 20, 478; *Ann. Pharm.* 13, 641). Regnault löst die noch gefärbte Pectinsäure in wässrigem Ammoniak, entfärbt bei 60 bis 80° mit Thierkohle, fällt das Filtrat mit Salzsäure und wiederholt zur Entfernung der Mineralbestandtheile das Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Säure. — 3. Man erschöpft Brei von gelben Rüben oder Sellerie durch Auswaschen mit reinem, Kochen mit salzsäurehaltigem und nochmaliges Waschen mit reinem Wasser, kocht den Rückstand mit sehr verdünnter Kalilauge und fällt die Lösung mit Salzsäure. Braconnot. So erhielt Fremy nur wenig Pectinsäure. Vergl. oben. — Chodnew kocht weisse Rüben nach dem Zerreiben, Auswaschen und Auspressen $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde mit verdünnter Kalilauge, kolirt, fällt die noch trübe Lösung mit Salzsäure, wäscht die Pectinsäure mehrere Male zuerst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser, presst bei jedesmaligem Auswaschen mit der Hand, löst sie wieder in Ammoniak, wodurch eine leicht durchlaufende Flüssigkeit erhalten wird, die man nach dem Filtriren mit Salzsäure fällt. Den Niederschlag wäscht man in der angegebenen Weise, endlich mit Weingeist.

Die nach der gewöhnlichen Methode (also wohl nach 2 oder 3) bereitete Pectinsäure hält Eiweissstoffe, die bei längerem Kochen der mit Ammoniak übersättigten Lösung, besser durch kleine Mengen Bleiessig gefällt werden können. Fremy.

Mulder wäscht die zerkleinerten Mohrrüben, weissen Rüben, süssen Aepfel mit Wasser, kocht den Rückstand mit sehr verdünnter, nicht über-

schüssiger Kalilauge und fällt mit Salzsäure. Er reinigt die Pectinsäure durch Auskochen mit Weingeist und findet sie im freien Zustande wie in den Salzen gleich zusammengesetzt mit Pectin, nach Abzug von 3 bis 6 Proc. Asche 44,5 bis 45 Proc. C, 5,25 bis 5,36 H haltend. Es halten: das Barytsalz aus süssen Aepfeln 20,07 Proc., das aus Rüben 24,01 Proc. BaO; das Kalksalz aus Mohrrüben 9,72 Proc. CaO, das Bleisalz aus Mohrrüben 41,57 Proc. PbO, das Kupferoxydsalz aus Mohrrüben 18,47 Proc., aus Aepfeln 26,28 Proc., aus weissen Rüben 17,07 Proc. CuO. Auch nimmt diese Pectinsäure im trocknen Ammoniakgas 3,43 Proc. Ammoniak auf, die bei 100° entweichen. Hiernach hält MULDER die Pectinsäure für $C^{12}H^8O^{10}$ und für einerlei mit Pectin. Vergl. VII, 820.

FROMBERG stellt seine Pectinsäure aus runden Rüben dar, die er zerkleinert mit kaltem Wasser auswäscht und mit sehr verdünntem kohlensauren Natron kocht. Er erhält sie nach dem Fällen mit Salzsäure, Waschen und Trocknen bei 100° mit 7 Proc. kohlensäurehaltiger Asche; seine Analysen berechnet er in Uebereinstimmung mit MULDER zu 44,58 Proc. C, 5,17 H und 50,25 O. Sein Bleisalz hält 49,81 Proc. PbO, sein Kupferoxydsalz 16,01 Proc. CuO. Ueber die Zersetzungen mit Alkalien vergl. unten. Den Einfluss, den der beträchtliche Gehalt an Asche auf den Metallgehalt der Salze ausüben musste, haben MULDER und FROMBERG unberücksichtigt gelassen. KR.

CHODNEW's *Ueberpectinsäure* wird aus mit Salzsäure erschöpftem Rübenbrei (vergl. pectinige Säure, VII, 822) durch Auskochen mit schwacher Kalilauge (nicht mit Ammoniak) erhalten und durch Salzsäure als Gallerte gefällt. Sie hält bei 100° nach Abzug von 0,52 Proc. Asche 41,46 Proc. C, 4,83 H und 53,71 O und unterscheidet sich von der Pectinsäure dadurch, dass sie sich in wässrigen fixen Alkalien, nicht aber in wässrigem Ammoniak löst.

Eigenschaften. Im feuchten Zustande durchsichtige farblose Gallerte, die zur weissen amorphen Masse austrocknet. Durchsichtige hornartige Masse, schwer zu pulvern. REGNAULT. Holzfaserartig und leicht zerreiblich. CHODNEW. Schmeckt und reagirt sauer. BRACONNOT. FREMY.

Berechnung nach FREMY.			REGNAULT. Bei 140°.	CHODNEW. Bei 120°.	FREMY. Bei 120°.
32 C	192	42,29	42,69	42,22	41,40
22 H	22	4,84	4,71	5,24	4,77
30 O	240	52,87	52,60	52,54	53,83
$C^{32}H^{22}O^{30}$	452	100,00	100,00	100,00	100,00

Sämmtliche Analysen in Mittelzahlen. REGNAULT und CHODNEW untersuchten aus weissen Rüben dargestellte Pectinsäure, FREMY solche verschiedener Herkunft. CHODNEW's Säure hinterliess ½ Proc. Asche, die in Abzug gebracht ist. — Ueber MULDER's und FROMBERG's Analyse vergl. VII, 829. REGNAULT gab die Formel $C^{11}H^7O^{10}$, sowohl für die bei 140° getrocknete, wie für die in den Salzen enthaltene Säure. CHODNEW gibt die mit der Zusammensetzung vieler Salze übereinstimmende Formel $C^{28}H^{20}O^{26}$, die 42,42 Proc. C, 5,06 H und 52,52 O erfordert.

Zersetzungen. Vergl. VII, 824. 1. Färbt sich beim *Erhitzen* auf 120° blassgelb, REGNAULT, auf 150° schwarz, CHODNEW, und geht bei 200° unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasser in Pyropectinsäure (VII, 823) über. FREMY. — 2. Schmilzt beim Erhitzen, bläht sich auf, *verbrennt* und lässt schwer verbrennliche Kohle. REGNAULT. Verbrennt ohne aufzuquellen. CHODNEW. — 3. Durch Kochen von Pectinsäure mit *Wasser* wird Parapectinsäure gebildet, ebenso beim Kochen der unlöslichen pectinsauren Salze mit Wasser.

Fremy. Ueberlässt man Pectinsäure 2 bis 3 Monate der Berührung mit Wasser, so löst sie sich als Metapectinsäure, die auch bei 36-stündigem Kochen von Pectinsäure mit Wasser, oder beim Trocknen feuchter Pectinsäure in der Wärme erzeugt wird. Selbst nach 7- bis 8tägigem Kochen mit Wasser wird keine Spur Zucker gebildet, und nur wegen Gehalt der Lösung an Para- oder Metapectinsäure wird zugesetztes tartersaures Kupferoxydkali reducirt. Fremy. Vergl. unten. Wird feuchte Pectinsäure auf dem Filter mit kochendem Wasser übergossen, so hält der Niederschlag, den Bleizucker im Filtrat erzeugt, 30,5 Proc. PbO, nach 2stündigem Kochen des auf dem Filter gebliebenen Rückstands wird ein Bleisalz mit 35,5 Proc., nach 1tägigem Kochen ein solches mit 41,9 Proc. PbO erhalten, die organische Substanz aller Bleisalze zeigt die Zusammensetzung der Pectinsäure (oder der isomeren Para- und Metapectinsäure). Fremy.

4. Wird durch kaltes *Vitriolöl* nicht verändert, durch erwärmtes rasch verkohlt, Braconnot. Regnault. — Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in sich auflösende Metapectinsäure verwandelt. Fremy. Sie wird durch heisse, sehr verdünnte Salzsäure nicht verändert. Regnault. — Die aus weissen Rüben dargestellte Pectinsäure löst sich erst nach sehr langem Kochen mit verdünnten (rascher mit concentrirten) Säuren, ohne dass sich Metapectinsäure in der Lösung findet, die aus Pectin dargestellte erleidet weit raschere Zersetzung. Kocht man erstere Pectinsäure mit verdünnten Mineralsäuren, so färbt sich die Flüssigkeit bald schwach roth, reducirt Kupfer- und Silbersalze, entwickelt bei Anwendung von Schwefelsäure Kohlensäure und Ameisensäure, endlich Geruch nach Caramel. Die bei rechtzeitigem Verdünnen farblos gebliebene Lösung lässt beim Filtriren schwarzes Product zurück und liefert nach dem Entfernen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten einen Syrup, aus dem Weingeist ein in Wasser lösliches Barytsalz fällt, während Zucker, theilweis in Caramel verwandelt, gelöst bleibt, der mit Kochsalz verbindbar und gährungsfähig ist. Das in Wasser lösliche Barytsalz scheint Ameisensäure und der Aepfelsäure Aehnliches zu enthalten. Chodnew. — Die Gallerte der Reinettenäpfel, durch Weingeist von allem Zucker befreit, verwandelt sich durch 20 Minuten langes Kochen mit Kleesäure in Zucker. Couverchel (*Ann. Chim. Phys.* 46, 181). Nach Fremy findet die Umwandlung durch Säuren durchaus wie die durch Wasser, also ohne Bildung von Zucker statt.

5. Mit Salpetersäure liefert Pectin Kleesäure, Vauquelin, und Schleimsäure. Braconnot. Concentrirte Salpetersäure entwickelt Kohlensäure, erzeugt Kleesäure und Schleimsäure. Regnault. Chodnew erhielt aus Pectin, nicht aber aus Pectinsäure Schleimsäure.

6. Beim Erhitzen von Pectinsäure mit wässrigen reinen oder kohlensauren Alkalien wird Metapectinsäure gebildet. Fremy. Pectin und die aus diesem dargestellte Pectinsäure erleiden diese Umwandlung weit leichter als gewöhnliche Pectinsäure. Fremy, Chodnew. Dabei färbt sich die Flüssigkeit braun, aber hält keine Oxalsäure gebildet. Fremy. Hat man Pectinsäure (aus Rüben) einige Zeit mit Kalilauge gekocht, so fällt Essigsäure die Lösung niemals, aber Salzsäure und Salpetersäure trüben sie bald und scheiden zuletzt Flocken ab. Aus der mit Essigsäure neutralisirten Lösung fällt Weingeist eine Gallerte, Bleizucker einen Niederschlag, der die Zusammensetzung des pectinsauren Bleioxyds (27,08 Proc. C, 3,16 H, 33,94 O und 35,82 PbO) zeigt, und mit Hydrothion zerlegt eine schwarze, vom Schwefelblei nicht zu scheidende Flüssigkeit liefert, die mit Weingeist nach einigen Stunden zur Gallerte erstarrt. Auch nach 3- bis 4tägigem Kochen von Pectinsäure mit viel überschüssigem Kali werden durch Weingeist und Bleizucker noch diese Niederschläge erhalten,

während dagegen wässriges Pectin nach einmaligem Aufkochen mit Kalilauge nicht mehr durch Säuren fällbar ist. CHODNEW. Vergl. unten die Eigenschaften von FREMY's Metapectinsäure.

FROMBERG's Pectinsäure (VII, 829) wurde nach halbstündigem Kochen mit wässrigem kohlensauren Natron durch Essigsäure nicht mehr gefällt, aber Bleizucker erzeugte gelbbraunen Niederschlag, bei 140° 41,39 Proc. PbO, nach Abzug desselben 44,8 Proc. C, 5,33 H und 49,87 O haltend. Ein anderes Mal fällte Essigsäure nach 1stündigem Kochen mit kohlensaurem Natron oder nach viertelstündigem Kochen mit Aetznatron noch Niederschläge, die nach 7- bis 20stündigem Kochen mit kohlensaurem Natron oder nach 24stündiger Digestion mit Aetznatron nicht mehr erhalten wurden. Auch die letzteren Lösungen wurden nach dem Neutralisiren mit Essigsäure noch durch salzsauren Baryt und Kalk, Kupfervitriol und Bleizucker gefällt, erst nach nochmaligem Kochen mit Aetznatron wurde eine nach dem Neutralisiren mit Essigsäure nur durch Bleizucker fällbare Flüssigkeit erhalten. Also wird vor der Bildung der Metapectinsäure eine nicht durch Essigsäure, aber aus der neutralen Lösung durch Kalk und Barytsalze fällbare Säure erzeugt. FROMBERG. Hier könnte FREMY's Parapectinsäure gebildet sein oder das Ausbleiben der Niederschläge wäre durch Löslichkeit der Pectinsäure in organischsauren Neutralsalzen (VII, 835 unten) zu erklären. KR.

Beim Erhitzen von feuchter Pectinsäure mit Kalihydrat wird das Gemisch bald flüssig und braun, entfärbt sich, wenn alles Wasser verjagt ist, und hält kohlensaures und kleesaures Kali gebildet. VAUQUELIN. GAY-LUSSAC.

Ueber das Verhalten von Pectinsäure bei der Gährung nach VAUQUELIN vergl. VII, 786.

Verbindungen. Die aus Lösungen abgeschiedene Pectinsäure, welche sich als farblose, angenehm schmeckende Gallerte darstellt, VAUQUELIN, ist als Hydrat zu betrachten. Sie löst sich nicht in kaltem und kaum in kochendem *Wasser*. Die trockne Säure erweicht beim Uebergiessen mit kochendem Wasser und quillt etwas auf, ohne wieder zu Gallerte zu werden. REGNAULT. Vergl. oben über die Zersetzung der Pectinsäure beim Kochen mit Wasser.

Aeltere Angaben, vielleicht auf Pectosinsäure oder unreine Pectinsäure bezüglich. Die Lösung von Pectinsäure in kochendem Wasser scheidet beim Erkalten Gallerte ab, falls sie nicht durch längeres Kochen verändert ist. VAUQUELIN. Die trockne Säure schwillt in kaltem Wasser kaum auf und löst sich in kochendem nur in geringer Menge; die durch Fällung aus alkalischen Lösungen als Gallerte erhaltene Säure löst sich reichlicher in kochendem Wasser, das Filtrat ist fast ganz klar und röthet sehr schwach Lackmus, es wird durch Säuren, Neutralsalze, Zucker und Weingeist in eine wasserhelle Gallerte verwandelt, wohl indem diese Stoffe dem Wasser die Fähigkeit nehmen, die Pectinsäure gelöst zu erhalten. Barytwasser und Kalkwasser bilden durch Erzeugung unlöslicher Salze solche Gallerten. BRACONNOT. PAYEN. Die heisse wässrige Lösung röthet nicht Lackmus. GUIBOURT.

Mit Salzbasen. — Pectinsäure bildet mit den Basen Salze, von denen diejenigen der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen unlöslich sind und Gallerten bilden. Die aus kalten Lösungen gefällten Gallerten sind dichter als die aus heissen erhaltenen. REGNAULT. Die Säure treibt in mässiger Wärme aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Sie löst sich auch nach dem Trocknen leicht in wässrigen Alkalien. Aus der Lösung wird durch Einfach-Chlorquecksilber nichts, aber durch alle anderen Salze Gallerte gefällt,

die sich in überschüssigem Alkali löst. — Die Salze sind schwierig von bestimmtem Sättigungsgrade zu erhalten, indem das zuerst gebildete neutrale Salz noch mehr Pectinsäure aufnimmt. REGNAULT. FREMY. Fällt man ein lösliches pectinsaures Salz mit Metallsalzen, so ist die Zusammensetzung des Niederschlags von der Zusammensetzung des löslichen Salzes abhängig und mit dieser veränderlich. REGNAULT. Die durch Metallsalze aus pectinsaurem Ammoniak oder Kali gefällten Gallerten sind durchsichtig, wenn die Säure rein war. Sie halten hartnäckig vom Fällungsmittel zurück, das sich durch Auswaschen auf dem Filter nicht entfernen lässt, aber durch Auspressen der Gallerte mit der Hand, Uebergiessen mit frischem Wasser und so fort, wodurch das Salz holzfaserartig und nach dem Trocknen zerreiblich wird, fortgeschafft werden kann. CHODNEW. Die unlöslichen Salze trocknen zu sehr harten, schwer zerreiblichen hornartigen, hygroskopischen Massen aus. Sie entflammen sich beim Erhitzen bei Luftzutritt, halten hartnäckig Wasser zurück, so dass sie erst bei 140 bis 150° trocken erhalten werden, und zersetzen sich gegen 200°. REGNAULT.

Pectinsaures Ammoniak. — Die Lösung von Pectinsäure in überschüssigem wässrigen Ammoniak wird beim Kochen langsam sauer und lässt beim Verdunsten im Vacuum eine durchsichtige Masse, die in Wasser gelöst schwach sauer reagirt. REGNAULT. — Aus der Lösung von Pectinsäure in wässrigem Ammoniak fällt Weingeist durchsichtige farblose Gallerte, die bei 100° rothbraun und nicht zerreiblich wird und sich in Wasser zur sauren gefärbten Flüssigkeit löst. CHODNEW. Das beim Verdunsten bleibende saure Ammoniaksalz bläht sich in Wasser auf und löst sich, indem es viel Wasser verdickt, zur geschmacklosen, lackmusröthenden Flüssigkeit. BRACONNOT. Aus wässrigem pectinsauren Ammoniak fällen Kochsalz, essigsaures Kali und andere Neutralsalze, Weingeist, und Zucker Gallerten. BRACONNOT. SIMONIN (*J. Pharm.* 20, 478).

Pectinsaures Kali. — Digerirt man überschüssige Pectinsäure mit Kalilauge, so wird viel Pectinsäure aufgenommen und eine anfangs neutrale, dann schwach saure Lösung gebildet. Versetzt man Pectinsäure in überschüssiger Kalilauge gelöst mit Weingeist, so fällt eine basische Gallerte nieder, der beim Auswaschen mit Weingeist Kali entzogen wird. REGNAULT. — Durch Fällen von in überschüssiger Kalilauge gelöster Pectinsäure mit Weingeist und Auswaschen der Gallerte mit Weingeist erhaltenes Kalisalz wird bei 120° holzfaserartig, nicht zerreiblich, bei 150 bis 160° wird es unter Wasserverlust gelbbraun und löst sich dann in Wasser zur klaren, nach Caramel riechenden und Kupferoxyd reducirenden Flüssigkeit. CHODNEW. — Aus der Lösung des Kalisalzes wird durch überschüssiges Kali eine Gallerte gefällt, die sich nach dem Entfernen des überschüssigen Kalis wieder in Wasser löslich zeigt, nach BRACONNOT ein basisches Salz. —

Berechnung nach CHODNEW.			CHODNEW. Bei 120°.	CHODNEW. Bei 150—160°.
28 C	168	34,25	33,80	35,44
20 H	20	4,07	4,31	4,02
26 O	208	42,44	43,10	40,54
2 KO	94,4	19,24	18,89	20,00
$C^{28}H^{20}O^{26}$,2KO	490,4	100,00	100,00	100,00

Bei 150 bis 160° = $C^{28}H^{18}O^{24}$,2KO (Rechnung 35,56 Proc. C, 3,81 H, 40,65 O, 19,98 KO. CHODNEW.

Pectinsaures Natron. — Wird wie das Kalisalz erhalten und gleicht demselben. Löst sich nach dem Trocknen bei 120° in Wasser. Neutral. Bläht sich beim Verbrennen im Platinlöffel auf. Hält 13,73 Proc. Natron, der Formel $C^{28}H^{20}O^{26}$,2NaO (Rechnung 13,54 NaO) entsprechend. CHODNEW.

Pectinsaurer Baryt. — Wässrige Pectinsäure fällt Barytwasser gallertartig. BRACONNOT. — Uebergiesst man wässriges Pectin bei Luftabschluss mit viel überschüssigem Barytwasser, so fällt anfangs pectosinsaurer Baryt nieder, der durch den überschüssigen Baryt in pectinsaures Salz übergeführt wird. Dieses hält nach dem Waschen, Trocknen im Vacuum und darauf bei 120° 25,3 bis 26,8 Proc. Baryt, der Formel $C^{32}H^{20}O^{28}$,2BaO (Rechnung 26,0 BaO) entsprechend. — FREMY. — Wird wie das Kalksalz erhalten und gleicht diesem; das bei 150 bis 160° getrocknete Salz hält 2 At. Wasser weniger als das bei 120° getrocknete. CHODNEW.

Berechnung nach CHODNEW.			CHODNEW. Bei 120°.	CHODNEW. Bei 150—160°.
28 C	168	30,58	30,50	31,57
20 H	20	3,64	3,69	3,29
26 O	208	37,90	36,46	36,46
2 BaO	153	27,88	27,68	28,68
$C^{28}H^{20}O^{26}$,2BaO	549	100,00	100,00	100,00

Rechnung für das bei 150—160° getrocknete Salz 31,63 Proc. C, 3,38 H, 36,15 O und 28,84 BaO = $C^{28}H^{18}O^{24}$,2BaO. CHODNEW.

Pectinsaurer Kalk. — Kalkwasser fällt aus wässriger Pectinsäure, und Kalksalze fällen aus pectinsaurem Ammoniak gallertartige Niederschläge. Auch durch schwefelsauren und 2fach-kohlensauren, nicht durch 1fach-kohlensauren Kalk wird pectinsaures Ammoniak zerlegt. Aus verdünnten pectinsauren Alkalien fällen einige Tropfen Kalkwasser gallertartige Massen, die sich nicht in Alkalien lösen. Pectinsaurer Kalk löst sich nicht in kochendem Wasser oder Ammoniak und wird durch Kalilauge nicht zerlegt, aber durch Salzsäure unter Ausscheidung von Pectinsäure, durch erhitztes kohlensaures Natron unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 60; 47, 268). — Die aus neutralem pectinsauren Ammoniak durch wässriges Chlorcalcium gefällte wasserhelle Gallerte ist härter als Pectinsäure und wird nach dem Auspressen, Waschen und Trocknen bei 120° gelblich. CHODNEW.

Berechnung nach CHODNEW.			CHODNEW. Mittel, bei 120°.
28 C	168	37,08	36,77
20 H	20	4,41	4,65
26 O	208	45,94	46,16
2 CaO	56	12,57	12,42
$C^{28}H^{20}O^{26}$,2CaO	452	100,00	100,00

Vergl. MULDER's Analyse VII, 829.

Pectinsaures Bleioxyd. — Durch Eingiessen von wässrigem Bleizucker in wässriges, alkalisch reagirendes pectinsaures Ammoniak wird eine durchsichtige Gallerte erhalten, die 48,74 Proc. Bleioxyd hält. REGNAULT. — Der aus neutralem pectinsauren Ammoniak durch Bleizucker gefällte Niederschlag hält 32,7 bis 35 Proc. Bleioxyd; aus ammoniakalischem Bleizucker fällen lösliche pectinsaure Salze Niederschläge, die bis zu 60 Proc. PbO halten, um so mehr, je ammoniakalischer die Lösung ist. FREMY. — Aus kalter Pectinsäure (pectinsaurem Ammoniak?) fällt Bleizucker neutrales pectinsaures Bleioxyd mit 36,06 Proc. Bleioxyd (CHODNEW's Formel, $C^{28}H^{20}O^{26}$,2PbO, erfordert 36,13 Proc. PbO), aus der heissen Lösung wird basisches Salz als leicht zu Flocken zerfallende Gallerte erhalten, die sich beim Trocknen gelb färbt und leicht zerreiben lässt. CHODNEW. — Wird durch Kochen mit Wasser in parapectinsaures Bleioxyd verwandelt. FREMY.

Berechnung nach FREMY.			FREMY.
32 C	192	29,09	28,51
20 H	20	3,03	3,17
28 O	224	33,94	35,22
2 PbO	224	33,94	33,10
$C^{32}H^{20}O^{28}$,2PbO	660	100,00	100,00.

Berechnung nach CHODNEW.			REGNAULT.	CHODNEW.
28 C	168	23,28	21,87	23,06
19 H	19	2,63	2,26	2,55
25 O	200	27,72	27,13	28,07
3 PbO	336	46,37	48,74	46,32
$C^{28}H^{19}O^{25}$,3PbO	723	100,00	100,00	100,00

Vergl. MULDER's Analysen VII, 829.

Pectinsäure schützt die *Eisenoxydsalze* vor der Fällung durch Alkalien. H. ROSE.

Pectinsaures Kupferoxyd. — Mit Kupfervitriol gibt pectinsaures Kali ein voluminöses Gerinnsel, so dass die Flüssigkeit keine Spur Kupfer enthält; der grünliche Niederschlag löst sich nicht in kochendem Wasser, er tritt an Kali einen Theil der Säure ab, während das bleibende Salz sich nicht in Kali löst, und nicht durch Essigsäure, aber durch Salpetersäure zerlegt wird. BRACONNOT. — Giesst man Kupfervitriollösung in wässriges pectinsaures Ammoniak, so fällt grüne Gallerte nieder von wechselnder Zusammensetzung, die zur gelben Masse austrocknet. REGNAULT. Pectinsaures Kupferoxyd ist vor und nach dem Trocknen grün. CHODNEW.

Berechnung nach Chodnew.			Chodnew. Bei 120°.
28 C	168	35,34	35,09
20 H	20	4,19	4,21
26 O	208	43,79	43,84
2 CuO	80	16,68	16,86
$C^{28}H^{20}O^{26}$,2CuO	476	100,00	100,00

Mulder's und Fromberg's Resultate vergl. VII, 829.

Der durch Kupfervitriol in ammoniakalischem pectinsauren Ammoniak entstehende Niederschlag löst sich lange wieder, bis endlich eine blaue, ammoniakhaltige Gallerte niederfällt, wohl ein Doppelsalz. Regnault.

Pectinsaures Silberoxyd. — Wird durch doppelte Zersetzung von pectinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten und zeigt, je nach Beschaffenheit des angewandten pectinsauren Ammoniaks wechselnden Gehalt an Silberoxyd. a. Giesst man salpetersaures Silberoxyd in wässriges pectinsaures Ammoniak, das gekocht wurde, so lange noch Ammoniak fortging, so hält der Niederschlag 38,38 Proc. AgO. — b. Giesst man wässriges pectinsaures Ammoniak in salpetersaures Silberoxyd, so hält der Niederschlag 36,95 Proc. AgO. — c. Bereitet man pectinsaures Ammoniak durch Verdunsten im Vacuum und giesst in dessen Lösung salpeters. Silberoxyd, so hält der Niederschlag 40,39 und 41,02 Proc. AgO. — d. Beim Eingiessen von salpeters. Silberoxyd in pectinsaures Ammoniak, das überschüssiges Ammoniak hält, löst sich der entstehende Niederschlag lange wieder auf und hält, wenn er beim Umrühren nicht mehr verschwindet, 38,48 und 36,68 Proc. AgO. Regnault. — Wird durch Fällen von pectinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd als neutrales Salz, aber wenn dem salpetersauren Silberoxyd freie Säure anhängt, mit Pectinsäure gemengt erhalten, daher die in letzterer Weise entstandenen Salze kleineren Gehalt an Silberoxyd zeigen. Chodnew.

Ber. nach Fremy.			Ber. nach Chodnew.		
32 C	192	28,74	28 C	168	26,75
20 H	20	2,99	20 H	20	3,18
28 O	224	33,53	26 O	208	33,15
2 AgO	232	34,74	2AgO	232	36,92
$C^{32}H^{20}O^{28}$,2AgO	668	100,00	$C^{28}H^{20}O^{26}$,2AgO	628	100,00

	Regnault. a.		Regnault. c.		Fremy.	Chodnew. Bei 100°.
C	26,41	25,29	und	25,87	27,07	26,45
H	2,79	2,74	„	2,80	3,33	3,10
O	32,42	30,95	„	30,94	32,81	33,75
AgO	38,38	41,02	„	40,39	36,79	36,70
	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00

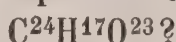
Fremy's Analyse (*J. Pharm.* 26, 379) passt nicht zu seinen späteren Formeln, auch erwähnt er derselben nicht wieder. Die Berechnung ist aus seinen Formeln für Pectinsäure und die übrigen Salze derselben abgeleitet.

Mit Salzen. — Viele wässrige Neutralsalze, besonders Ammoniaksalze organischer Säuren lösen Pectinsäure auf. Fügt man zu Pectinsäure, die in Wasser suspendirt ist, kleine Mengen citronensaures, äpfelsaures Ammoniak oder eines ähnlichen Salzes, so entsteht eine sauer reagirende Lösung, aus der Weingeist Gallerte

fällt, die sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten wieder abscheidet. Diese Gallerte ist eine Verbindung von Pectinsäure mit einem Ammoniaksalze, sie wird durch längeres Kochen, oder durch öfteres Fällen mit Weingeist und Wiederlösen in Wasser zerlegt und dabei theilweis in Wasser unlöslich. Solche Verbindungen werden beim Kochen von Carottenmark mit Säuren erhalten, falls man das Mark nicht vorher mit kaltem salzsäurehaltigen Wasser auszog, und können mit Pectin verwechselt werden. Fremy. Also könnte Chodnew's pectinige Säure (VII, 822) hierher gehören. Kr.

Pectinsäure löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*. — Sie ist in wässrigen organischen Säuren nicht löslicher als in reinem Wasser. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 50, 382).

Parapectinsäure.



$C^{24}H^{17}O^{23}$?

Fremy. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 34.

Wie Metapectinsäure in Wasser löslich, von dieser durch Fällbarkeit durch Barytwasser unterschieden. Vergl. VII, 824.

Pectinsäure löst sich bei längerem Kochen mit Wasser als Parapectinsäure. Ebenso werden pectinsaure Salze durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° oder Kochen mit Wasser in parapectinsaure Salze verwandelt.

Parapectinsäure ist unkrystallisirbar, ohne Rotationsvermögen und reagirt stark sauer. Sie verhält sich beim Erhitzen wie Pectin, verwandelt sich in *Wasser* gelöst rasch in Metapectinsäure, scheidet aus kochendem *tartersauren Kupferoxydkali* Oxydul und ist nicht gährungsfähig. — Sie bildet mit den *Alkalien* lösliche Salze und wird durch überschüssiges *Barytwasser* aus ihrer wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt. Das aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällte *Kalisalz* hält bei 150° 23 Proc. Kali ($C^{24}H^{15}O^{21}$,2KO = 22,4 Proc. KO). — Das *Bleisalz* wird durch mehrstündiges Kochen von in Wasser vertheiltem pectinsauren Bleioxyd, oder durch Fällen von wässriger Parapectinsäure mit Bleizucker erhalten.

	Bei 150°.		Fremy.
24 C	144	26,16	25,04
15 H	15	2,72	2,68
21 O	168	30,54	31,57
2 PbO	223,4	40,58	40,71
$C^{24}H^{15}O^{21}$,2PbO	550,4	100,00	100,00

Hält bei 110° 24,44 Proc C und 2,92 H, also 2 At. Wasser mehr. Fremy.

Metapectinsäure.



? $C^8H^7O^9$ oder $C^{16}H^{14}O^{18}$.

Fremy. *J. Pharm.* 26, 382; *Ann. Pharm.* 35, 322; *J. pr. Chem.* 22, 1. — *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 36; *Ann. Pharm.* 67, 288; *J. pr. Chem.* 45, 412. — *Compt. rend.* 48, 202; *N. J. Pharm.* 35, 81; Ausz. *Chim. pure* 1, 269. — *Compt. rend.* 49, 561; *Chim. pure* 1, 602; *Chem. Centr.* 1860, 4. *Lieb. Kopp* 1859, 530 und 540.

Acide cellulique. — Findet sich als Umwandlungsproduct von Pectose in allen Flüssigkeiten der Pflanze, die mit Pectose haltigem Gewebe in Berührung stehen.

Bildung. Sämmtliche Pectinstoffe können entweder direct in Metapectinsäure übergeführt werden, oder doch in Producte, welche bei weiterer Behandlung diese Säure liefern. Vergl. VII, 824. — Hat man bei fabrikmässiger Darstellung von Zucker Kalk auf Rübenbrei einwirken lassen, so kann metapectinsaurer Kalk erzeugt sein, der sich dann in den Melassen anhäuft.

Darstellung. Man wäscht zerriebene Runkelrüben mit Wasser aus, kocht den Rückstand eine Stunde mit Kalkmilch, presst aus, verdunstet zum Syrup und versetzt mit Weingeist, wo metapectinsaurer Kalk zu Boden fällt. Nachdem dieser durch wässriges oxalsaures Ammoniak zerlegt worden, fällt man durch überschüssigen Bleizucker Farbstoff, Phosphorsäure und andere Stoffe und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, wo metapectinsaures Bleioxyd zu Boden fällt. Man zerlegt dasselbe unter Wasser durch Hydrothion und verdunstet die wässrige Metapectinsäure.

Eigenschaften. Amorphe, stark saure Masse ohne Rotationsvermögen.

Zersetzungen. 1. Verhält sich beim *Erhitzen* wie Pectin. (VII, 823). — 2. Die *wässrige* Lösung bedeckt sich rasch mit Schimmel und zerlegt sich bei längerem Kochen unter Bildung von Essigsäure und schwarzer Ulminsäure. — 3. Reducirt beim Kochen *tartersaures Kupferoxydkali.* — 4. Reducirt wässrige *Silber-* und *Goldsalze.*

Metapectinsäure ist zerfliesslich und löst sich leicht in *Wasser.* — Die *metapectinsauren Salze* sind sämmtlich (mit Ausnahme der basischen Bleisalze) in Wasser löslich. Die wässrige Säure zersetzt die kohlensauren Salze und neutralisirt die starken Basen.

Metapectinsaures Bleioxyd. — Wässrige Metapectinsäure fällt Bleizucker nicht, aber Bleiessig. Die wässrigen metapectinsauren Alkalien fällen aus Bleizucker und Bleiessig im Ueberschuss (des Bleisalzes?) lösliche Niederschläge. — Die aus wässriger Metapectinsäure durch Bleiessig gefällten Niederschläge halten 67,5 bis 68,8 Proc. ($C^8H^5O^7,2PbO = 67,2$ Proc. PbO) und 73,4 bis 74,2 Proc. Bleioxyd ($C^8H^5O^7,3PbO = 75,4$ Proc. PbO); nach Abzug des Bleioxyds im Mittel 43,51 Proc. C, 4,58 H und 51,91 O, der Formel $C^8H^5O^7$ (Rechnung 44,08 C, 4,58 H, 51,38 O) entsprechend. Früher untersuchte FREMY Bleisalze, die weniger (40,9 und 46,73 Proc.) Bleioxyd hielten.

Gallerte aus Gelbschoten.

v. ORTH. *Wien. Acad. Ber.* 13, 512; *J. pr. Chem.* 64, 10.
L. MAYER. *Wien. Acad. Ber.* 20, 529; *J pr. Chem.* 69, 215.

Findet sich in den Früchten von *Gardenia grandiflora.* — Man kocht die mit Weingeist von 40° erschöpften Gelbschoten mit Wasser aus, fällt das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure mit Weingeist und wiederholt Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen mit Weingeist, so lange der Niederschlag noch gefärbt erscheint.

Berechn. nach v. Orth.			v. Orth. Bei 100°.	Berechn. nach Mayer.			Mayer. Mittel.
32 C	192	42,10	42,04	64 C	384	41,07	40,90
24 H	24	5,26	5,36	47 H	47	5,03	5,33
30 O	240	52,64	52,60	63 O	504	53,90	53,77
$C^{32}H^{24}O^{30}$	456	100,00	100,00	$C^{64}H^{47}O^{63}$	935	100,00	100,00

Nach Abzug von 1,8 und 0,79 Proc. Asche. — Könnte auch mit Parapectin (VII, 825) isomer oder einerlei sein. Kr.

Verhält sich beim Erhitzen mit *Salzsäure* wie die Gallerte aus *Syringa* (VII, 838). Mayer.

Gallerte aus Syringa.

v. Payr. *Wien. Acad. Ber.* 20, 527; *J. pr. Chem.* 69, 213.

Findet sich in den Früchten von *Syringa vulgaris.* — Man kocht die von den Stielen befreiten Früchte einige Minuten mit Wasser, seiht ab und fällt mit Bleizucker. Der schmutzig-braune Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, löst sich auf Zusatz von Essigsäure theilweis. Indem man den ungelösten Theil unter Wasser durch Hydrothion zerlegt, das Schwefelblei entfernt, das Filtrat einengt, mit Thierkohle entfärbt und mit Salzsäure vermischt mit Weingeist fällt, wird eine durchsichtige Gallerte erhalten, die man durch öfteres Lösen in salzsaurem Wasser und Fällen mit Weingeist entfärbt.

Berechnung nach v. Payr.			v. Payr. Mittel.
64 C	384	41,47	41,40
46 H	46	4,97	5,20
62 O	496	53,56	53,40
$C^{64}H^{46}O^{62}$	926	100,00	100,00

Nach Abzug von 2,8 Proc. Asche. — Mit Parapectin (VII, 825) isomer.

Die wässrige Lösung lässt bei mehrstündigem Erhitzen mit *Salzsäure* auf 100° nach dem Erkalten ein weisses Pulver fallen, das bei 100° 39,81 Proc. C, 5,24 H und 54,95 O hält, also der Formel $C^{64}H^{50}O^{66}$ (Rechn. 39,92 Proc. C, 5,20 H, 54,88 O) entspricht und durch Aufnahme von 4 At. Wasser gebildet ist. v. Payr.

Sacc's Pectinsäure aus Holz.

Sacc. *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 218; *J. pr. Chem.* 46, 430; Ausz. *Pharm. Centr.* 1849, 235; *Chem. Gaz.* 1849, 274.

Porter. *Ann. Pharm.* 71, 115; Ausz. *Pharm. Centr.* 1849, 777; *Chem. Gaz.* 1849, 469.

Die beim Kochen von Holz mit Salpetersäure (nach Sacc aus der inkrustirenden Substanz, VII, 574) entstehende Substanz ist nach Sacc Pectinsäure, nach Porter von dieser verschieden.

Sacc kocht Tannensägespäne mit 2 Th. Wasser und 10 Th. käuflicher Salpetersäure einige Stunden, wo sich anfangs reichliche rothe Dämpfe entwickeln und das Holz zur weissen teigigen Masse wird. Er wäscht diese zur Entfernung aller Säure mit Wasser, sammelt auf Leinen und trocknet im Wasserbade. Porter behandelt die so erhaltene Masse noch mit verdünntem wässrigen Ammoniak, wobei ein Theil zurückbleibt und fällt das Filtrat mit Salzsäure.

Hellgraue, Sacc, oder röthlichgraue, Porter, leicht zerreibliche Masse.

Berechnung nach Porter.			Sacc.		Porter. Mittel.
16 C	96	43,63	40,83	bis 42,86	43,39
12 H	12	5,45	5,86	„ 5,94	5,86
14 O	112	50,92	53,31	„ 51,20	50,75
$C^{16}H^{12}O^{14}$	220	100,00	100,00	100,00	100,00

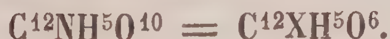
Nach Abzug von $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proc. Asche. Sacc gibt die Formel $C^{16}H^{12}O^{13}$, die er für die der Pectinsäure hält.

Zersetzungen. 1. Verkohlt beim *Erhitzen* ruhig ohne zu verpuffen mit Geruch nach Caramel und lässt Kohle. Sacc. — 2. Wird durch Kochen mit mässig verdünnter *Salpetersäure* in Oxalsäure verwandelt, ohne dass sich Schleimsäure bildet. Porter. — 3. Verkohlt mit Vitriolöl unter Geruch nach Caramel. Porter. — 4. Färbt *Salzsäure* beim Kochen roth. — 5. Verliert durch einiges Kochen mit wässrigen *Alkalien* ihre Fällbarkeit durch Säuren. Porter.

Löst sich nicht in kaltem oder kochendem *Wasser.* — Löst sich im feuchten, frischbereiteten Zustande leicht in *ammoniakhaltigem* Wasser und wird auch durch schwache Säuren als steife, farblose durchsichtige Gallerte gefällt. Nach dem Trocknen unlöslich in wässrigem Ammoniak. Sacc. — Löst sich schwierig in wässrigen *Alkalien* und wird durch Säuren aus conc. Lösungen als weisses leichtes Pulver, aus verdünnteren als durchsichtiger Niederschlag gefällt, der sich rasch zu weissen Flocken vereinigt. Auch Weingeist und Metallsalze fällen die alkalische Lösung. Die durch letztere erzeugten Niederschläge haben das Ansehen der pectinsauren Salze. Porter.

Nachtrag zu VII, 531.

Nitrophloroglucin.



$$C^{12}NH^5O^{10} = C^{12}XH^5O^6.$$

Hlasiwetz u. Pfaundler. *Ann. Pharm.* 119, 199.

Salpetersäure wirkt schon in der Kälte stürmisch auf Phloroglucin und bildet unter Freiwerden von viel Wärme eine blutrothe, unter reichlicher Gasentwicklung heller werdende Lösung, in der sich Oxalsäure erzeugt findet. — Trägt man in mässig erwärmte und auf gleicher Temperatur erhaltene, etwas verdünnte Salpetersäure kleine Mengen Phloroglucin, so entsteht eine dunkelrothe Lösung, aus der sich dunkle Warzen scheiden. Diese reinigt man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Rothgelbe glänzende Schuppen und Blätter von schwach bitterem Geschmack. Schwer löslich in Wasser, aber dasselbe gelb färbend.

			Hlasiwetz u. Pfaundler.
12 C	72	42,10	42,04
N	14	8,18	8,36
5 H	5	2,92	3,24
10 O	80	46,80	46,36
$C^{12}H^5XO^6$	171	100,00	100,00

Phloramin.



$C^{12}NH^{7}O^{4} = C^{12}AdH^{3}O^{4},H^{2}$?

Hlasiwetz u. Pfaundler. *Wien. Acad. Ber.* 43, 451; *Ann. Pharm.* 119, 202; Ausz. *Chem. Centr.* 1861, 610.

Phloroglucin verschluckt beim Ueberleiten von trocknem Ammoniakgas reichliche Mengen und schmilzt. Löst man, wenn kein Wasser mehr gebildet wird, die rothbraune Krystallmasse in warmem Wasser, so werden Krystalle von Phloramin erhalten. — Aus der braunen Lösung von Phloroglucin in 5 Th. warmem wässrigen Ammoniak scheiden sich nach einigem Stehen Krystalle, die man durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser reinigt und möglichst rasch im Vacuum neben Vitriolöl trocknet.

Eigenschaften. Zarte, dünne, glimmerartig glänzende Blättchen, die sich vom Filter als seidenglänzende Haut ablösen. Schmeckt schwach zusammenziehend. Unveränderlich an trockner Luft.

	Ueber Vitriolöl.		Hlasiwetz u. Pfaundler. Mittel.
12 C	72	57,60	57,39
N	14	11,20	11,37
7 H	7	5,60	5,78
4 O	32	25,60	25,46
$C^{12}NH^{7}O^{4}$	125	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Färbt sich beim *Erhitzen* im Wasserbade citronengelb, endlich schmutzigbraun, verliert an Gewicht und wird in Wasser unlöslich. Nach 6stündigem Trocknen beträgt der Verlust 6 Proc., das Product hält nach 3stündigem Trocknen 59,82 Proc. C, 5,82 H, nach 4stündigem 60,73 C, 5,77 H. nach 6stündigem 61,38 Proc. C. 5,70 H und 11,90 O, und unterscheidet sich daher vom Phloramin durch Mindergehalt von ½ und 1 At. Wasser. — 2. Feuchtes und in *Wasser* gelöstes Phloramin färben sich an der Luft braun. — 3. Durch *rauchende Salpetersäure* wird aus Phloramin unter heftiger Einwirkung eine gelbrothe Lösung erhalten, aus der dunkelbraune Krystalle anschiessen, wohl eine Nitroverbindung. Dieselben entstehen auch beim Aufbewahren von feuchtem salpetersauren Phloramin. — 4. Erhitzt man Phloramin mit *Vitriolöl* im Wasserbade, so wird eine gepaarte Schwefelsäure gebildet, deren Barytsalz in Nadeln krystallisirt. Dieses Barytsalz und die Lösung, welche man durch Erwärmen von Phloramin mit Vitriolöl, Verdünnen, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Aufkochen und Filtriren erhält, färbt sich mit Anderthalb-Chloreisen auch bei grosser Verdünnung schön violett, wie Tyrosin (VI, 715) bei gleicher Behandlung. — 5. Durch *chlorsaures Kali* und *Salzsäure* wird Phloramin zum dunkelbraunen Harz, das allmählich heller wird und beim Destilliren wenig, heftig riechendes Oel (vielleicht gechlortes Aceton) übergehen lässt, während Harz bleibt. Dabei wird kein Chloranil erhalten. — 6. Bleibt ammoniakalisches Phloroglucin der Luft ausgesetzt, so verschwindet das anfangs gebildete Phloramin und die Flüssigkeit trocknet zur schwarzen,

glänzenden, spröden Masse ein, die sich in wässrigem Ammoniak löst und durch Säuren als schwarzbrauner Niederschlag gefällt wird. Dieser, nach dem Auswaschen, Trocknen und nochmaligem Auswaschen mit warmem Wasser getrocknet, gleicht zerriebener Glanzkohle und hält bei nicht völlig gleichbleibender Zusammensetzung im Mittel 59,6 Proc. C, 4,4 H und 4,2 N. Also vielleicht $C^{36}NH^{15}O^{4}$ (Rechnung 60,5 C, 4,2 H, 3,9 N) und aus 3 At. Phloroglucin, 1 At. Ammoniak und 2 At. Sauerstoff unter Austritt von 6 At. Wasser gebildet — 7. Durch wässrige *Alkalien* wird Phloramin dunkel gefärbt und zersetzt. — 8. Es reducirt aus *Silberlösung* beim Erwärmen Metall.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem *Wasser*. Die Lösung färbt *Anderthalb-Chloreisen* nicht und fällt weder *Bleizucker* noch *Silbersalpeter*.

Es verbindet sich mit den Säuren zu gut krystallisirbaren *Salzen*, die sich sämmtlich in Weingeist lösen.

Schwefelsaures Phloramin. — Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung von Phloramin in verdünnter Schwefelsäure werden gelbliche, spröde, lange Nadeln erhalten, die im Wasserbade sich lebhaft gelb färben und 9,38 Proc. Wasser (2 At. = 9,37 Proc.) abgeben.

Getrocknet.			HLASIWETZ u. PFAUNDLER.
$C^{12}NH^{7}O^{4},HO$	134	77,01	
SO^{3}	40	22,99	22,86
$C^{12}NH^{7}O^{4},SO^{3},HO$	174	100,00	

HLASIWETZ verdoppelt die Formel, der Bibasicität der Schwefelsäure entsprechend.

Salzsaures Phloramin. — Beim Uebergiessen mit conc. Salzsäure wird Phloramin zum sandigen Krystallpulver, das sich beim Erwärmen löst und beim Erkälten in gelben glänzenden Blättern anschiesst, vielleicht durch das wasserfreie Salz gebildet. Nach dem Auflösen in Wasser werden langsam weisse Nadeln und Blätter erhalten, die bei 100° unter gelber Färbung 10,16 Proc. Wasser (2 At. = 10,02 Proc.) verlieren.

	Getrocknet.		HLASIWETZ u. PFAUNDLER.
12 C	72	44,58	44,78
N	14	8,67	
8 H	8	4,95	4,98
4 O	32	19,82	
Cl	35,5	21,98	21,64
$C^{12}NH^{7}O^{4},HCl$	161,5	100,00	

Salpetersaures Phloramin. — Krystallisirt aus rasch erfolgender Lösung von Phloramin in warmer, mässig concentrirter Salpetersäure in glänzenden broncefarbigen Blättern und Nadeln. Zers. vergl. VII, 840.

	Bei 100°.		HLASIWETZ u. PFAUNDLER.
12 C	72	38,29	38,23
2 N	28	14,89	14,59
8 H	8	4,25	4,67
10 O	80	42,57	42,51
$C^{12}NH^{7}O^{4},NO^{5},HO$	188	100,00	100,00

Essigsaures Phloramin. — Die Lösung von Phloramin in Eisessig trocknet zum gelben Firniss ein, ohne dass Krystalle erhalten werden. Beim Uebergiessen mit Wasser bleibt ein gelbes Pulver, das beim Erwärmen theilweis zum Harz schmilzt und sich theilweis löst.

Oxalsaures Phloramin krystallisirt.

Phloramin löst sich leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Acetylphloroglucin.



$$C^{24}H^{12}O^{12} = 3C^4H^3O^3,C^{12}H^3O^3.$$

Hlasiwetz u. Pfaundler. *Ann. Pharm.* 119, 201.

Chloracetyl (VI, 77, reines? Kr.) wirkt schon bei Mittelwärme auf Phloroglucin und verwandelt es in der Wärme unter Salzsäureentwicklung in eine weisse Krystallmasse. Diese wird nach dem Verjagen des überschüssigen Chloracetyls aus Weingeist umkrystallisirt.

Kleine farblose Säulen, die in der Hitze Essigsäure entwickeln. Unlöslich in Wasser.

			Hlasiwetz u. Pfaundler. Mittel.
24 C	144	57,14	56,78
12 H	12	4,76	4,97
12 O	96	38,10	38,25
$C^{12}(3C^4H^3O^2)H^3O^6$	252	100,00	100,00

So nach Analogie des Benzoylphloroglucins. — Die Analyse gibt keine Auskunft, ob 1, 2 oder 3 At. Acetyl in das Phloroglucin statt des Wasserstoffs eingetreten, da alle 3 Producte gleiche procentische Zusammensetzung haben würden. Hlasiwetz.

Benzoylphloroglucin.



$$C^{54}H^{18}O^{12} = 3C^{14}H^5O^3,C^{12}H^3O^3.$$

Hlasiwetz u. Pfaundler. *Ann. Pharm.* 119, 201.

Wird durch Einwirken von Chlorbenzoyl auf Phloroglucin erhalten und durch Auskochen mit Weingeist, worin es sich kaum löst, gereinigt. — Weisse, kleine, glänzende Schuppen.

			Hlasiwetz u. Pfaundler.
54 C	324	73,97	73,59
18 H	18	4,11	4,31
12 O	96	22,02	22,10
$C^{12}(3C^{14}H^5O^2)H^3O^6$	438	100,00	100,00

Glucoside oder gepaarte Verbindungen der zuckerartigen Stoffe.

Chitin.



$$C^{18}NH^{15}O^{12} = C^{6}NH^{5}O^{2},C^{12}H^{10}O^{10}?$$

Odier (1823). *Mém Soc. d'hist. natur. de Paris* 1, 29; *N. Tr.* 8, 1, 233; *Mag. Pharm.* 5, 301; *J. Pharm.* 9, 379; *Berz. Jahresb.* 4, 247.
Lassaigne. *Compt. rend.* 16, 1087; *J. Chim. méd.* 19, 379; *J. pr. Chem.* 29, 323; *Berz. Jahresber.* 24, 699.
Payen. *Compt. rend.* 17, 227; *Berz. Jahresber.* 24, 700.
K. Schmidt. *Ann. Pharm.* 54, 298.
Schlossberger. *Ann Pharm.* 98, 99; *N. Jahrb. Pharm.* 5, 297; Ausz. *J. pr. Chem.* 68, 162; *Chem. Centr.* 1856, 487.
Berthelot. *Compt. rend.* 47, 227; *J. pr. Chem.* 76, 371; *Chem. Centr.* 1858, 676; *Chim. pure* 1, 69; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 149.
Peligot. *Compt. rend.* 47, 1034; *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 83; *Chim. pure* 1, 234; *Chem. Centr.* 1859, 709; *Krit. Zeitsch.* 3, 341.
Städeler. *Ann. Pharm.* 111, 21; *Chem. Centr.* 1859, 708.

Endomaderm. Lassaigne. — Von Odier 1821 entdeckt und von der Hornsubstanz unterschieden, von Lassaigne als stickstoffhaltig erkannt, zuerst von K. Schmidt vollständiger untersucht. Fremy's stickstofffreies Chitin unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem aller anderen Chemiker; Peligot's Chitin scheint (nach Städeler) Holzfaser aus Blattresten stammend enthalten zu haben.—Peligot hält Chitin überhaupt für eine Verbindung von Holzfaser mit Proteinstoffen.

Vorkommen. Bildet den Hauptbestandtheil der Körperdecken, der Stacheln, Schuppen und Haare der Gliederthiere, ferner der Auskleidungen der Tracheen und des Darms. Vergl. VIII, 469 Viele als Chitin von Histologen bezeichnete Gewebssubstanzen kommen mit demselben nur im Verhalten gegen Kalilauge und Essigsäure überein, ohne dass ihre Einerleiheit nachgewiesen ist. So hält die Byssussubstanz der Acephalen nicht, wie Leuckart (*Wiegm Arch.* 1852, 25) glaubt, Chitin, sondern eine stickstoffreichere Materie (vergl. unten beim Conchiolin): die Muschelschalen halten ebenfalls kein Chitin [gegen Koss (*Dissertation über Structur und Zusammens. der Muschelschalen.* 1853)], sondern Conchiolin. Schlossberger.

Darstellung. Man entzieht den zur Darstellung bestimmten Gewebstheilen (Krebspanzern, Käferflügeldecken und ähnlichem Material) durch in geeigneter Weise auf einander folgende Behandlung mit Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren, Kalilauge und Aether alle in diesen Flüssigkeiten löslichen Stoffe, wäscht und trocknet den Rückstand. Wendet man Gewebe an, die Tunicin oder Holzfaser als Gemengtheil enthalten, oder ganze Thiere, in deren Darm sich Blattreste finden, so kann davon dem Chitin beigemengt bleiben. — Kocht man so dargestelltes Chitin zwölf Stunden oder länger mit einem Gemenge von 1 Maass Vitriolöl und 4 Maass Wasser, so wird ein Theil in lösliche Producte verwandelt, aber der zur kleisterartigen Masse aufgequollene Rest ist völlig reines (aschenfreies) Chitin, welches, so lange es noch freie Säure hält, durch Decanthiren ausgewaschen werden kann, aber wenn diese entfernt ist, theilweis in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und dann nur durch Verdunsten des Wassers gewonnen werden kann. Städeler.

Behandelt man die Haut der Seidenraupen nacheinander mit Kalilauge, Weingeist, Aether und Essigsäure, so hält das zurückbleibende Chitin 48,13 Proc. C, 8,30 N, 6,90 H und 36,67 O; nach fernerem Behandeln mit übermangansaurem Kali 47,38 Proc. C, 6,15 N, 7,02 H und 39,45 O. Kocht man ganze Seidenraupen mit conc. Kalilauge, welche ihre verschiedenen Organe, sowie die Blattreste des Darms auflockert oder löst, dann mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht darauf die Häute, die als durchscheinende, an beiden Enden offene Schläuche zurückbleiben, trocknet und behandelt sie mit Schwefelsäure mit 6 At. Wasser, so verlieren sie 44 Proc. an Gewicht, aber der Rückstand hält noch 5,8 Proc. Stickstoff. Werden sie jetzt mehrere Stunden mit heissem oder mehrere Tage mit kaltem conc. wässrigen übermangansaurem Kali, dann mit 2fach-schwefligsaurem Kali und endlich mit Wasser behandelt, so bleibt eine weisse, verfilzte Masse, die beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak entwickelt. Diese löst sich, wenn sie 8 Tage mit Kalihydrat und Wasser zum Brei gemengt auf 100° erhitzt wird, unter Ammoniakentwicklung theilweis und bildet dabei eine Seife, aus der Säuren nach dem Abfiltriren Fettsäuren scheiden; aber selbst wenn $^2/_3$ durch das Kalihydrat zerstört sind, hält der Rest des Chitin's noch 6,2 Proc. Stickstoff und fährt fort Ammoniak zu entwickeln. Wird dieses Chitin in Wasser aufgeweicht, mit Vitriolöl und Iod behandelt, so zeigt es unter dem Mikroskop viele braune Tegumente und einzelne unregelmässige Partikel, die blau gefärbt sind. Letztere Färbung wird noch leichter sichtbar, wenn man die Haut einige Tage in Iodlösung liegen lässt und darauf mit Vitriolöl befeuchtet, wo sich anfangs grünliche, in dem Maasse wie das Iod verdampft indigblauwerdende Membranstücke zeigen. Aus diesem Chitin zieht Kupferoxydammoniak Holzfaser aus, die durch Säuren aus der Lösung gefällt wird. Ebenso zeigt die hornartige Substanz des Hummers das Verhalten der Holzfaser gegen Vitriolöl und Iod (VII, 586). Peligot. Dieses Chitin hält Städeler mit Grund für unrein, aus reinem Chitin vermochte er durch Kupferoxydammoniak nichts auszuziehen.

Fremy's *Chitin.* Behandelt man die Sceletttheile von Crustaceen mit kalter verdünnter Salzsäure, kocht den ungelösten Rest mit Kalilauge mehrere Stunden und wäscht dann aufs Neue mit Wasser, Weingeist und Aether, so wird eine durchsichtige, hornartige Substanz erhalten, die im Mittel 43,35 Proc. C, 6,65 H und 50,00 O, aber keinen Stickstoff hält und also mit Holzfaser ($C^{12}H^{10}O^{10}$) isomer ist. Diese Substanz wird durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht verändert, und kann weder durch erstere in Zucker, noch durch rauchende Salpetersäure (welche sie durchaus nicht verändert) in Pyroxylin umgewandelt werden. Sie wird durch conc. Säuren zertheilt, gelöst und in eine der Metapectinsäure (VII, 836) vergleichbare Säure übergeführt, durch kochende Salpetersäure in Oxalsäure. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 93).

Eigenschaften. Weisse amorphe Masse, die bei mikroskopischer Betrachtung häufig noch die Structur der angewandten Gewebe zeigt. — Das lange mit verdünnter Schwefelsäure gekochte und durch Verdunsten von Wasser, in dem es suspendirt war, gewonnene Chitin bildet zarte, durchsichtige oder durchscheinende, zusammenhängende Häute, die äusserst schwer zu zerkleinern sind. Städeler.

			Schmidt.	Lehmann.	Städeler.
			Mittel.	Mittel.	
18 C	108	46,35	46,71	46,73	46,32
N	14	6,01	6,50	6,49	6,14
15 H	15	6,44	6,82	6,59	6,40
12 O	96	41,20	39,97	40,19	41,14
$C^{18}NH^{15}O^{12}$	233	100,00	100,00	100,00	100,00

SCHMIDT's Chitin hielt meistens Asche, bis zu 2 Proc. — PAYEN fand 8,99 Proc. Stickstoff, SCHLOSSBERGER 6,4 Proc. Vergl. die Analyse von CHILDREN u. DANIELL (VIII, 470), über PELIGOT's Analysen (VII, 844) und FREMY's Chitin (VII, 844). — SCHMIDT gab die Formel $C^{17}NH^{14}O^{11}$, STÄDELER die hier angenommene. — Frei von Schwefel und Phosphor. SCHMIDT.

Zersetzungen. 1. Chitin verkohlt beim *Erhitzen* ohne zu schmelzen und ohne seine Form zu ändern, es liefert dabei kein kohlensaures Ammoniak. ODIER. Bei der trockenen Destillation werden Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammoniak und wenig brenzliches Oel erhalten, während Kohle von der Form des Chitins bleibt. SCHMIDT. — 2. Ein Jahr unter *Wasser* aufbewahrtes Chitin war theilweis in Lösung gegangen, theilweis in eine schleimige Masse verwandelt. SCHLOSSBERGER. Ist die Haut der Seidenraupe durch Wasser und Weingeist von allen unterliegenden Theilen getrennt, so wird sie bei langem Kochen nicht merklich verändert, doch nimmt das Wasser wenig einer stickstoffhaltigen Substanz auf, die aus der eingeengten Lösung durch Gerbsäure, Chlor oder Weingeist fällbar ist. Also scheint hierbei Leim aus der Haut gebildet zu sein. LASSAIGNE. Im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 280° erhitzt, wird Chitin braun und brüchig, ohne sich zu lösen oder weiter zu verändern. SCHMIDT. — 3. Chitin löst sich in erwärmtem *Vitriolöl.* ODIER. Es wird durch Vitriolöl mit $1\frac{1}{2}$ At. Wasser aufgelockert und sogleich gelöst, durch Vitriolöl mit 3 At. Wasser nach einigen Stunden aufgelockert. PAYEN. Es wird beim Einlegen in Vitriolöl durchsichtig, schmilzt an den Rändern und ist nach $\frac{1}{4}$ Stunde völlig gelöst. SCHLOSSBERGER. Es quillt in Vitriolöl auf und löst sich ohne Färbung; beim Stehen färbt sich die Lösung, sie ist nach 48 Stunden schwarz geworden, hat wenig Unlösliches abgeschieden, riecht stechend und hält Essigsäure und ein Ammoniaksalz gelöst. SCHMIDT. Die farblose Lösung von Chitin in kaltem Vitriolöl wird nach einigen Stunden durch Wasser nicht gefällt, aber nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt wird ein lösliches Barytsalz erhalten, während die Lösung zugleich tartersaures Kupferoxydkali reducirt. STÄDELER. — Vertheilt man Chitin in Vitriolöl, tropft die Lösung in ihr 100faches Gewicht Wasser, kocht eine Stunde und neutralisirt mit Kreide, so wird beim Verdunsten Zucker erhalten. Vergleiche über denselben VII, 773. BERTHELOT. Wird Chitin nach VII, 843 mit mässig verdünntem Vitriolöl gekocht, der ungelöst und unzersetzt gebliebene Theil entfernt und die saure Lösung mit Kalk übersättigt, so entweicht Ammoniak, während nach dem Verdunsten des Filtrats zum Syrup amorpher Zucker bleibt, der tartersaures Kupferoxyd mit Leichtigkeit reducirt. Dem Zucker ist kein Tyrosin, Leucin oder Leimsüss beigemengt, aber wenig einer amorphen Substanz. STÄDELER. Vergl. STÄDELER's Formel über diese Zersetzung VII, 773. — 4. Chitin löst sich ohne Farbenveränderung in concentrirter *Salzsäure.* SCHMIDT. Salzsäure, die 6 At. Wasser hält, macht eingelegte Insectentegumente durchscheinend, lockert auf und löst nach einigen Minuten. Nach dem Neutralisiren mit Alkalien fällt Gerbsäure stickstoffhaltigen Niederschlag. PAYEN. — Durch *Chloralkalien* kann Chitin gebleicht werden. LASSAIGNE. Kalt gesättigter wässriger *Chlorkalk* zerstört die Insectentegumente rasch. PAYEN.

5. Färbt sich mit *Iodlösung* orangegelb (mit Iodwasser tief braunroth, STÄDELER), auf Zusatz von Vitriolöl tritt Zertheilung, aber weder violette noch blaue Färbung ein. PAYEN. Vergl. VII, 844 PELIGOT's und unten ROUGET's Angaben. — 6. Chitin färbt sich in *Salpetersäure* nicht, aber löst sich rasch. ODIER. LASSAIGNE. Es löst sich in conc. Salpetersäure ohne Farbenveränderung, SCHMIDT, in gleichviel kalter Salpetersäure mit 4 At. Wasser. PAYEN. Taucht man Krebszangen in Salpetersäure, so werden sie nach einigen Augenblicken durchsichtig, lässt man die Säure abtropfen, so bewahrt die Membran anfangs ihre Form, aber schmilzt dann vom Rande aus zur farblosen Flüssigkeit. PAYEN. — 7. Beim Kochen mit *Kalilauge* bleibt Chitin unverändert, ODIER, auch beim Erhitzen mit einer Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 3 Th. Wasser. LASSAIGNE. Es bleibt bei tagelangem Erhitzen mit sehr conc. Kalilauge unverändert und verhält sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit Kalilauge auf 210° wie beim Erhitzen mit Wasser. SCHMIDT. Entwickelt beim Schmelzen mit Kalistücken Ammoniak ohne zu verkohlen, der Rückstand löst sich in Wasser. PAYEN.

Das Lamellengewebe der Gliederthiere zeigt im ursprünglichen Zustande, oder nach Entfernung der Kalkincrustationen durch Salzsäure die rosarothe Färbung der stickstoffhaltigen Gewebe mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und die orangegelbe mit Salpetersäure und Ammoniak, aber mit Iod-Chlorzink (VII, 589) erzeugt es eine gleichförmige violette Färbung. Wird es mit Kalilauge von 40° gekocht, wobei es äusserlich und histologisch unverändert bleibt, so färbt es sich rascher und intensiver mit Iod-Chlorzink blauviolett, aber ist auch jetzt durch conc. Kalilauge, Essigsäure und Weinsteinsäure nicht angreifbar geworden — Kocht man Chitin $1/2$ Stunde mit dem 5fachem Gewicht Kalihydrat und soviel Wasser, dass die Masse beim Erkalten sogleich erstarren würde, so entweicht viel Ammoniak, und die Hälfte des Chitins wird gelöst. Der Rest ist histologisch unverändert, durchsichtig, gallertartig und im feuchten Zustande leicht zerreiblich, im trocknen matt weiss, sehr leicht und glimmerartig. Dieser Rest färbt sich mit Iodtinctur oder Iod und verdünnter Essigsäure durchaus violett, mit Iod-Chlorzink rein blau. Er löst sich fast augenblicklich in verdünnter Essigsäure, Weinsteinsäure, oder in warmem Wasser, das $1/2$ Proc. Salz- oder Salpetersäure hält, und wird durch Weingeist oder wässrige Alkalien aus diesen Lösungen als halbdurchsichtiger Kleister gefällt, der zum gelblichen durchscheinenden Gummi eintrocknet. Die saure Lösung und der Niederschlag färben sich mit einigen Tropfen Zweifach-Iodkalium violettrosa. Dieses modificirte Chitin ROUGET's löst sich in Vitriolöl mit gelber oder brauner Farbe und wird aus der frisch bereiteten Lösung durch Wasser als weisses Pulver gefällt. Die 12 bis 24 Stunden hingestellte Lösung ist weniger vollständig durch Wasser fällbar und zeigt Zuckergehalt. Nach dem Ausfällen mit Weingeist oder Alkalien zeigt sich dieses modificirte Chitin aufs Neue in Säuren löslich und stickstoffhaltig. ROUGET (*Compt. rend.* 48, 793). Vergleiche auch VII, 844, PELIGOT's Angaben.

Chitin löst sich nicht in *Wasser*, wässrigem *Ammoniak*, *Essigsäure* und *Weingeist*. — Es wird durch wässriges *Kupferoxydammoniak* durchaus nicht angegriffen. STÄDELER.

Myronsäure.



$C^{20}NH^{19}S^{4}O^{20} = C^{8}NH^{5}S^{2}, S^{2}H^{2}O^{8}, C^{12}H^{12}O^{12}$.

LUDWIG u. LANGE. *Krit. Zeitschr.* 3, 430 und 577.

Vergl. V, 221 und VII, 776. — Von LUDWIG u. LANGE als Glucosid erkannt, nachdem THIELAU (*Pharm. Viertelj.* 7, 161) und Andere die Existenz der Myronsäure überhaupt bezweifelt hatten. Fast nur als Kalisalz bekannt.

Darstellung des myronsauren Kalis. Nach V, 221. Aus einem Pfunde schwarzen Senfs werden 1 bis $3\frac{1}{2}$ Gr. Krystalle erhalten.

Eigenschaften des Kalisalzes. Farblose Nadeln, von kühlend bitterem Geschmack. Neutral. Verliert bei 100° kaum an Gewicht.

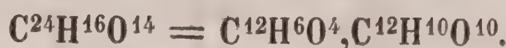
	Berechnung					LUDWIG u. L.
	a nach LUDWIG u. LANGE.			b nach WILL u. KÖRNER.		Bei 100°
20 C	120	29,40	20 C	120	28,90	29,98
N	14	3,43	N	14	3,37	3,97
19 H	19	4,65	18 H	18	4,33	4,91
4 S	64	15,68	4 S	64	15,41	14,93
18 O	144	35,28	19 O	152	36,63	34,92
KO	47,2	11,56	KO	47.2	11,36	11,29
$C^{20}NH^{19}S^{4}O^{18}, KO$	408,2	100,00	$C^{20}NH^{18}KS^{4}O^{20}$	[illegible]5,2	100,00	100,00

Das untersuchte Salz hielt etwa 1 Proc. Kalk, für den die äquivalente Menge Kali aufgeführt wurde. — WILL u. KÖRNER (*Ann. Pharm.* 119, 376) geben, ohne Näheres hinzuzufügen, die Formel b, welche die Elemente des Traubenzuckers, Senföls und sauren schwefelsauren Kalis enthält.

Zersetzungen des Kalisalzes. 1. *Verbrennt* beim Erhitzen mit stechendem Geruch und lässt schwefelsaures Kali und Kohle. — 2. Verkohlt beim Erhitzen mit conc. *Phosphorsäure* und entwickelt Geruch nach Knoblauchöl. — 3. Beim Kochen von myronsaurem Kali mit *verdünnter Schwefelsäure* wird eine Flüssigkeit erhalten, die nach dem Abstumpfen der Schwefelsäure nicht mit Hefe in Gährung geräth, aber aus Kupferoxydkali Oxydul scheidet. — 4. Wird durch wässriges *Ammoniak* unter Bildung von Schwefelsäure zerlegt. — 5. Färbt sich beim Kochen mit Kalilauge gelb, entwickelt Ammoniak und nach Zusatz von Salzsäure Hydrothion, während Kupferoxydkali reducirender Zucker gelöst bleibt. — 6. Die mit *Barytwasser* gemengte Lösung trübt sich beim Kochen durch Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt und lässt Ammoniak, dann auf Zusatz von Salzsäure noch Hydrothion und Kohlensäure entweichen. *Kalkwasser* verhält sich dem Barytwasser ähnlich. — 7. Bildet mit *Einfach-Chlorzinn* Hydrothion und Einfach-Schwefelzinn. — 8. Fällt aus *neutralem* und *basisch-essigsaurem Bleioxyd* beim Kochen weisse Niederschläge. — 9. Färbt sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit *salzsaurem Eisenoxyd* braunroth und scheidet nach Zusatz von Salpetersäure und salzsaurem Baryt unter Entfärbung schwefelsauren Baryt aus. — 10. Reducirt *salpetersaures Quecksilberoxydul* beim Stehen zu Metall, aus *salzsaurem Quecksilberoxyd* beim Erhitzen Calomel. — 11. Das anfangs klare Gemisch mit wässrigem *salpetersauren Silberoxyd* bildet nach einigen Minuten weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst, dann unter Geruch nach Senföl Schwefelsilber ausscheidet. — 12. Färbt *Zwei-*

fach-Chlorplatin beim Kochen dunkler und scheidet aus *Dreifach-Chlorgold* braune Flocken. — 13. Zerfällt in Berührung mit Wasser und Myrosyn (V, 221) bei gewöhnlicher Temperatur ohne Gasentwicklung unter Bildung von Senföl und Zucker. Nach L. u. L. so: $C^{20}NH^{19}S^4O^{18},KO = C^8NH^5S^2 + KO,S^2O^4 + C^{12}H^{14}O^{14}$. Die nach dem Abdestilliren des Senföls bleibende Flüssigkeit ist sauer, durch ausgeschiedenen Schwefel milchig trübe und hält $^1/_4$ vom Schwefel des myronsauren Kalis als schwefelsaures Kali. Sie entwickelt mit Hefe Kohlensäure, die 20,45 Proc. vom myronsauren Kali an Traubenzucker entspricht, aber nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure noch mehr, so dass im Ganzen 45 Proc. Traubenzucker angezeigt werden. Ein 2. Mal bildete weniger kräftiges Myrosyn nur 18,9 Proc., ein 3. Mal kaum Zucker. — 14. Durch *Bierhefe* wird myronsaures Kali nicht in Gährung versetzt. Ludwig u. Lange.

Arbutin.



$$C^{24}H^{16}O^{14} = C^{12}H^6O^4,C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Kawalier. *Wien. Acad. Ber.* 9, 291; *J. pr. Chem.* 58, 193; *Ann. Pharm.* 84, 356; *Pharm. Centr.* 1852, 761; *Chem. Gaz.* 1853, 61. — Anzeige der Resultate *Ann. Pharm.* 82, 241.

A. Strecker. *Münch. Acad. Ber.* Nr. 69; *Ann. Pharm.* 107, 228; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 314; *Chim. pure* 1, 67. — *Ann. Pharm.* 118, 292.

Vorkommen. In den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi.*

Darstellung. Man fällt den Absud der Blätter mit Bleiessig und verdunstet das durch Hydrothion von Blei befreite Filtrat zur Krystallisation. Die angeschossenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. Strecker. Kawalier fällt den Absud mit Bleizucker, engt das Filtrat in einer Retorte ein, beseitigt ausgeschiedenes Bleisalz und leitet Hydrothion ein. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Syrup verdunstet und das nach mehrtägigem Stehen angeschossene Arbutin durch Pressen und Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt.

Eigenschaften. Vergl. Gewässertes Arbutin. Dieses verliert bei 100° Wasser (1 At., Strecker), ohne undurchsichtig zu werden, und verwandelt sich in wasserfreies Arbutin. Schmeckt bitter. Schmilzt bei höherer Temperatur (bei 170° Strecker) zur farblosen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zur amorphen, rissigen Masse erstarrt. Kawalier. — Neutral.

Bei 100° oder geschmolzen.			Kawalier. Mittel.	Strecker. Mittel.
24 C	144	52,94	52,46	52,8
16 H	16	5,88	6,11	5,9
14 O	112	41,18	41,43	41,3
$C^{24}H^{16}O^{14}$	272	100,00	100,00	100,0

Nach Kawalier früher $C^{32}H^{22}O^{19}$.

Zersetzungen. 1. Zerfällt in Berührung mit *Emulsin* bei Mittelwärme nach mehreren Tagen in Hydrochinon (Kawalier's Arctuvin) und Traubenzucker. Kawalier. $C^{24}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{12}H^6O^4 + C^{12}H^{12}O^{12}$. Strecker. Ebenso wirkt Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure.*

Strecker. Das Hydrochinon lässt sich dem beim Verdunsten bleibenden Gemenge, Kawalier, oder der mit verdünnter Schwefelsäure gekochten Lösung mit Aether entziehen. Strecker. — 2. Wird durch *Braunstein* und *Schwefelsäure* leicht in Chinon und Ameisensäure verwandelt. Strecker. — 3. Färbt sich beim Einleiten von *Chlor* in seine wässrige Lösung gelb oder roth und scheidet gelbe glänzende Krystalle von Chlorchinon, Bichlorchinon und vielleicht noch mehr Chlor haltenden Verbindungen ab. *Brom* bildet theils flüssige ölige Bromchinone, theils krystallisirtes Bromarbutin. Strecker. — 4. Löst sich in concentrirter *Salpetersäure* leicht zur gelben Flüssigkeit, die beim Verdunsten keine Krystalle, aber nach dem Vermischen mit Weingeist Binitrohydrochinon abscheidet. Strecker.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — A. *Gewässertes Arbutin.* Lange farblose Nadelbüschel von Seidenglanz, die bei 100° ihr Wasser verlieren.

	Lufttrocken.		Kawalier.	Strecker.
24 C	144	51,24	49,93	51,0
17 H	17	6,05	6,32	6,3
15 O	120	42,71	43,75	42,7
$C^{24}H^{16}O^{14}+Aq$	281	100,00	100,00	100,0

Früher nach Kawalier $C^{32}H^{24}O^{21}$.

B. *Wässriges Arbutin.* — Arbutin löst sich sehr leicht in kochendem, weniger in kaltem Wasser. Strecker.

Arbutin wird durch *Metallsalze* nicht gefällt, namentlich nicht durch *Bleizucker*, *Bleiessig* und *Eisenoxydsalze*. Kawalier. Es bildet mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* und überschüssigem Kalihydrat versetzt eine dunkelblaue Lösung, aus der beim Kochen kein Kupferoxydul niederfällt. Strecker.

Arbutin löst sich in *Weingeist* und in *Aether*. Kawalier. Kaum in *Aether*. Strecker.

Anhang zu Arbutin.

1. Binitroarbutin.



$$C^{24}N^2H^{14}O^{22} = C^{24}X^2H^{14}O^{14}.$$

Ad. Strecker. *Ann. Pharm.* 118, 292.

Man löst Arbutin in conc. Salpetersäure und vermischt die Lösung mit dem mehrfachen Maass Weingeist. Es scheiden sich beim Stehen Nadeln aus, deren Menge sich bei freiwilligem Verdunsten vermehrt, bis endlich die Mutterlauge zur dunkelgelben amorphen Masse eintrocknet, aus der durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Auskochen mit Weingeist noch Binitroarbutin erhalten wird.

Hellgelbe dünne Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und krystallisch erstarren. Verliert bei 100° 9,35 Proc. = 4 At. Wasser (Rechnung 9,0 Proc).

	Bei 100°		STRECKER. Mittel.
24 C	144	39,77	39,80
14 H	14	3,86	4,10
2 N	28	7,74	8,20
22 O	176	48,63	47,90
$C^{24}X^2H^{14}O^{14}$	362	100,00	100,00

Wird durch Kochen mit verdünnter *Salpetersäure* unter Bildung von Binitrohydrochinon, $C^{12}X^2H^4O^4$, zerlegt.

Löst sich nicht in *Wasser*. Die Lösung fällt die *Metallsalze* nicht. Löst sich wenig in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

2. Harz aus *Arctostaphylos uva ursi*.

KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 9, 297.

Die bei Darstellung des Arbutins nach VII, 848 bleibende Mutterlauge mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet beim Erwärmen Harz aus, durch Auflösen in Weingeist und Fällen des Filtrats mit Wasser zu reinigen.

Sprödes, schwarzes Harz, leicht zum dunkelbraunen Pulver zerreiblich, das beim Erhitzen schmilzt und mit russender Flamme brennt.

	Bei 100°.		KAWALIER.
80 C	480	62,90	62,95
35 H	35	4,58	5,06
31 O	248	32,52	31,99
$C^{80}H^{35}O^{31}$	763	100,00	100,00

So nach KAWALIER. — Ist vielleicht $C^{24}H^{11}O^9$ und durch Austritt von 5 At. Wasser aus Arbutin entstanden (Rechnung 63,4 Proc. C, 4,84 H). KR.

Amygdalin.



$$C^{40}NH^{27}O^{22} = C^2NH,C^{14}H^6O^2,2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

ROBIQUET u. BOUTRON-CHARLARD. *Ann. Chim. Phys.* 44, 352; *Pogg.* 20, 494; *Schw.* 61, 223; *N. Tr.* 24, 2, 198. — *J. Pharm.* 23, 605; *Ann. Pharm.* 25, 175.

WÖHLER u. LIEBIG. *Ann. Pharm.* 22, 1; *Pogg.* 41, 345.

Von ROBIQUET u. BOUTRON 1830 entdeckt; erst WÖHLER u. LIEBIG's Untersuchung (1835) erklärte den Zusammenhang des Amygdalins mit seinen Zersetzungsproducten und seine Rolle bei der Bildung des Bittermandelöls (IV, 310). — Das erste Beispiel einer unter Bildung von Zucker zerfallenden Verbindung.

Vorkommen. In den bitteren Mandeln, den Fruchtkernen von *Amygdalus communis, var. amara* (VIII, 14). ROBIQUET u. BOUTRON. — Die Mandeln halten das Amygdalin fertig gebildet, das nicht erst bei der Behandlung mit Weingeist erzeugt wird. Vermischt man die conc. wässrige Emulsion von bitteren Mandeln gleich nach ihrer Darstellung mit sehr viel absolutem Weingeist, presst den Brei zwischen Leinen, filtrirt das Durchgelaufene, kocht es auf und filtrirt wieder, so bleibt beim Verdunsten des Filtrats krystallisirtes Amygdalin zurück. WÖHLER u. LIEBIG. So werden aus der Emulsion der trocknen, nicht aus der ganz frischer Mandeln Krystalle erhalten, welche letzteren vielleicht kein fertig gebildetes Amygdalin enthalten. WINCKLER (*Repert.* 65, 15).

Die folgenden Pflanzen oder Pflanzentheile liefern entweder krystallisirtes Amygdalin, oder es wird, wenn man sie dem zur Darstellung von Amygdalin gebräuchlichen Verfahren unterwirft, ein Extract (WINCKLER's *amorphes Amygdalin*) erhalten, das mit Mandelmilch Blausäure und Bittermandelöl erzeugt, aber keine Amygdalinkrystalle absetzt. In anderen Fällen deutet der Blausäuregehalt des wässrigen Destillats auf Amygdalin, ohne dass dessen Ausscheidung versucht wurde. Vergl. auch IV, 310. — *Amygdalus persica* (VIII, 14). Pfirsichkerne halten gegen 3 Proc. krystallisirbares Amygdalin, GEISELER (*Repert.* 69, 289); Blätter halten amorphes Amygdalin. WINCKLER (*Repert.* 65, 1). — *Prunus Laurocerasus.* Die reifen Kerne halten krystallisirbares, WINCKLER (*Repert.* 65, 14), die Blätter amorphes Amygdalin. WIDTMANN (*Repert.* 45, 419), DENK (*Repert.* 45, 434), LIEBIG u. WÖHLER, WINCKLER, SIMON (*Ann. Pharm.* 31, 263), LEPAGE (*J. Chim. méd.* 24, 365; Ausz. *N. J. Pharm.* 15, 40). — *Prunus avium.* Die Kirschkerne halten amorphes Amygdalin, ebensoviel Blausäure liefernd wie 2,1 Proc. krystallisirtes liefern würden. GEISELER (*Repert.* 69, 289). WINCKLER. Die grünen Organe des Kirschbaums liefern kein blausäurehaltiges Destillat. WICKE (*Ann. Pharm.* 79, 82). — *Prunus domestica.* Zwetschenkerne halten krystallisirbares Amygdalin, aber daneben einen besonderen Bitterstoff. WINCKLER (*Repert.* 66, 327). Das Destillat der ganz jungen Triebe hält Blausäure, das der späteren kaum. WICKE. Aus den Blättern von *Pr. capricida*, der Rinde von *Pr. virginiana*, den Blüthen, ZELLER, und den Steinkernen von *Prunus spinosa*, ENZ (*Pharm. Viertelj.* 6, 179), wird blausäurehaltiges Destillat erhalten, nicht aus Knospen, Blättern, Wurzel und Rinde von *Prunus Mahaleb.* WICKE (*Ann. Pharm.* 79, 82 und 81, 241). — *Prunus Padus.* Aus den Fruchtkernen erhielt HEUMANN (*Repert.* 75, 221 und 360) $1\frac{1}{2}$ Proc., aus Blüthen, Blättern und Rinde erhielt RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 4, 342) $\frac{2}{3}$ bis 1 Proc. krystallisirtes Amygdalin, daneben findet sich in der Pflanze amorphes Amygdalin, RIEGEL, WINCKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 4, 345), HEUMANN, SIMON, WIDTMANN, DENK. Das Destillat von Rinde und Knospen ist im December blausäurereicher als früher im Jahr. WICKE (*Ann. Pharm.* 81, 241).

Die Pomaceen (VIII, 16) *Crataegus Oxyacantha, Cotoneaster vulgaris, Amelanchier vulgaris* (nicht *Pyrus Malus*), *Sorbus Aucuparia, hybrida* und *torminalis* liefern blausäurehaltiges Destillat. In ihren Knospen und Rinden findet sich das Amygdalin zur Herbstzeit abgelagert und nimmt während der Wachsthumsperiode ab. WICKE (*Ann. Pharm.* 79, 79 und 81, 249). — Die Blätter der strauchartigen Spiräen (VIII, 15) *Spiraea Aruncus, sorbifolia* und *japonica* liefern Blausäure, während im Destillat von krautartigen Spiräen sich entweder salicylige Säure oder keine beider Säuren findet. WICKE (*Ann. Pharm.* 83, 175). Vergl. VIII, 15 und VI, 182.

Darstellung. 1. Man kocht die vom fetten Oel durch starkes Auspressen befreite Kleie der bitteren Mandeln 2 Mal mit Weingeist von 94 bis 95 Proc., seiht durch und presst den Rückstand. Man entfernt das sich in der Ruhe etwa noch aussondernde Oel, filtrirt und stellt bei Seite, wo ein kleiner Theil des Amygdalins herauskrystallisirt. Die übrige Flüssigkeit destillirt man so weit ab, dass ein Sechstel übrig bleibt, vermischt den Rückstand mit seinem halben Maass Aether, der das Amygdalin niederschlägt, sammelt den Krystallbrei auf dem Filter, presst ihn zwischen erneuertem Fliesspapier, so oft dieses noch fettes Oel aufnimmt, schüttelt und wäscht das Amygdalin mit Aether, bis dieser, auf Wasser verdunstet, keine Oelhaut mehr lässt, und krystallisirt endlich aus kochendem Weingeist um. LIEBIG u. WÖHLER. So werden $2\frac{1}{2}$ Proc. der bitteren Mandeln an Amygdalin erhalten. — Schwächerer Weingeist entzieht den Mandeln auch Zucker und andere Stoffe, zerstört Amygdalin und erschwert die Rein-

darstellung; wendet man keinen Aether an, so bleibt beim Verdunsten des Weingeists Amygdalin in den Mutterlaugen gelöst. Auch destillire man nicht zu viel Weingeist ab, selbst wenn nur die Hälfte entfernt wurde, fällt Aether aus dem Rückstande nach einigen Tagen fast alles Amygdalin. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 23, 329). Vergl. ROBIQUET u. BOUTRON's ähnliches Verfahren, auch TROMMSDORFF (*Ann. Pharm.* 27, 224). — 2. Man kocht die Kleie von 6 Pfund bitteren Mandeln mit 12 Pfund Weingeist eine Stunde, colirt durch Sackleinwand, presst, kocht den Rückstand nochmals mit 9 Pfund Weingeist und presst wieder. Die Auszüge werden nach dem Erkalten durch Abgiessen und Filtriren möglichst vom fetten Oel, durch Abdestilliren von allem Weingeist befreit und colirt, wo das noch zurückgebliebene fette Oel grösstentheils als schaumige Masse auf dem Seihtuch bleibt. Den nach 24 Stunden entstandenen Krystallbrei zerreibt und wäscht man mit kaltem Weingeist, presst ihn zwischen Leinen und lässt ihn aus 2 Pfund kochendem Weingeist krystallisiren. So werden aus grossen bitteren Mandeln gegen 3, aus kleinen gegen 2,2 Proc. Amygdalin erhalten. BETTE (*Ann. Pharm.* 31, 211). — WINCKLER (*Repert.* 65, 1) und HÄNLE (*Repert.* 67, 383; *Jahrb. pr. Pharm.* 2, 163) verfahren ähnlich. — 3. Man kocht die Bittermandelkleie mit Weingeist aus, destillirt aus den Tincturen allen Weingeist ab, verdünnt den Syrup mit Wasser und setzt Hefe zu. Nach beendigter Gährung verdunstet man zum Syrup und setzt Weingeist zu, wodurch Amygdalin als weisses Krystallpulver fast vollständig gefällt wird. Man presst und reinigt durch Umkrystallisiren. Auch könnte man das nach der Gährung erhaltene und zum Syrup verdampfte Filtrat mit Weingeist auskochen und heiss filtriren. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 24, 45).

Das in den Mutterlaugen bleibende Amygdalin lässt sich durch Zerlegen mit Mandelmilch und Abdestilliren des Bittermandelwassers verwerthen. HÄNLE.

Amorphes Amygdalin. Man digerirt und kocht zerschnittene Kirschlorbeerblätter mit Weingeist aus, colirt, presst und destillirt den Weingeist ab. Dem Rückstande entzieht man Blattgrün durch Aether, Gerbstoff durch Fällen der Lösung mit salpetersaurem Bleioxyd, befreit das Filtrat mit schwefelsaurem Natron von Blei, verdunstet und kocht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus. Beim Verdunsten des Auszuges bleibt amorphes, gelbes, zähes Harz, das bei nochmaligem Lösen in absolutem Weingeist etwas salpetersaures Natron zurücklässt und durch Thierkohle theilweis entfärbt werden kann. Der dunkelgelbe, durchsichtige Rückstand löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, er schmeckt wie Salicin und liefert mit Mandelmilch dieselben Producte wie Amygdalin. WINCKLER (*Repert.* 65, 1). SIMON schüttelt die Tinctur der getrockneten Kirschlorbeerblätter mit Bleiglätte und verdunstet das bleifreie, weingelbe Filtrat. Das hellbraune Extract ist auf keine Weise krystallisirt zu erhalten, aber verhält sich gegen Mandelmilch und Barytwasser wie Amygdalin (*Ann. Pharm.* 31, 263).

Eigenschaften. Krystallisirtes Amygdalin (vergleiche unten) hält Wasser, von dem es durch längeres Erhitzen auf 120° befreit werden kann. LIEBIG u. WÖHLER. Schmilzt bei 200° und erstarrt zur amorphen Masse, die bei neuem Erhitzen gegen 125 bis 130° schmilzt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 155). Geruchlos, schmeckt zuerst süss, dann bitter. ROBIQUET u. BOUTRON. Neutral. Rotationsvermögen links. Vergl. unten. Wirkt innerlich genommen nicht giftig. Nur 2 Mal sahen WÖHLER u. FRERICHS Hunde nach grossen Gaben erkranken, in

diesen Fällen bemerkten sie [so auch WIDTMANN (*Repert.* 45, 429) und DENK (*Repert.* 45, 434)] Blausäuregeruch des Athems, welchen Geruch dann auch der Harn auf Zusatz von Mandelmilch entwickelte. WÖHLER u. FRERICHS (*Ann. Pharm.* 65, 337; *Chem. Gaz.* 1848, 229).

	Bei 120°.		LIEBIG u. WÖHLER.	CHIOZZA. Mittel.
40 C	240	52,51	51,54	52,20
N	14	3,06	3,06	
27 H	27	5,91	6,00	5,95
22 O	176	38,52	39,40	
$C^{40}NH^{27}O^{22}$	457	100,00	100,00	

Vergl. auch LIEBIG (*Ann. Pharm.* 18, 327). HENRY u. PLISSON's Analyse (*J. Pharm.* 16, 609). MULDER (*J. pr. Chem.* 15, 453) fand 2,8 Proc. Stickstoff, VARRENTRAPP u. WILL (*Ann. Pharm.* 39, 282) fanden 3,04 Proc.

Amygdalin enthält die Elemente der Blausäure, des Bittermandelöls und des Zuckers, WÖHLER u. LIEBIG, oder die Elemente von 1 At. Cyanbenzoyl ($C^{14}H^5,Cy$) und 2 At. Gummi. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 66, 238). Es kann als durch Vereinigung von 5 Atomgruppen gebildet betrachtet werden, bei deren Paarung sich 8 At. Wasser ausschieden. $C^{40}NH^{27}O^{22} + 8HO = C^{14}H^6O^2 + 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^2H^2O^4 + NH^3$. PIRIA (*Ann. Pharm.* 96, 381). Vergl. auch GERHARDT (*Précis* 1, 148; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 137).

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* zur wasserhellen Flüssigkeit, die sich dann (bei 160°, O. SCHMIDT) bräunt, entwickelt Geruch nach Caramel, dann nach Weissdorn und thierisch brenzlichen Geruch. ROBIQUET u. BOUTRON. WIDTMANN. — 2. Wird bei Lufttemperatur durch *Ozon* durchaus nicht verändert. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 110, 106). — 3 Beim Erhitzen mit *Salpetersäure* wird Benzoesäure, ROBIQUET u. BOUTRON, und Bittermandelöl, PELIGOT, erhalten. — 4. Wässriges Amygdalin wird durch Erhitzen mit *Quecksilberoxyd* oder *Braunstein* nicht verändert, auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure entweicht unter heftiger Einwirkung Kohlensäure, während Bittermandelöl, Benzoesäure und Ameisensäure übergehen und ein Ammoniaksalz im Rückstande bleibt. WÖHLER u. LIEBIG. — 5. Bei gelindem Erwärmen von wässrigem Amygdalin mit *übermangansaurem Kali* entfärbt sich die Lösung unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat und hält cyansaures und benzoesaures Kali gebildet; indem sich ersteres beim Kochen zerlegt, entweicht Ammoniak und wird der Rückstand alkalisch. WÖHLER u. LIEBIG. — 6. Uebergiesst man Amygdalin mit Kali- oder Natronlauge und fügt *Iod* oder *Brom* bis zur Färbung hinzu, so wird viel Bittermandelöl gebildet. LEFORT (*Compt. rend.* 23, 229). — 7. Trocknes *Chlorgas* wirkt nicht auf Amygdalin, bei Gegenwart von Wasser entsteht unter Aufschwellen eine weisse geruchlose zerreibliche Masse, die in Wasser und Weingeist unlöslich ist. ROBIQUET u. BOUTRON. — 8. Amygdalin löst sich in *Vitriolöl* mit hell-violettrother Farbe. WINCKLER. Beim Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* werden kleine Mengen Bittermandelöl und Ameisensäure verflüchtigt, mehr noch von ersterem nach dem Neutralisiren des Rückstandes mit Kalilauge. Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten wird ein amorphes Barytsalz erhalten, zugleich reducirt die Lösung Ku-

pfersalze. CHIOZZA (*Gerh. Traité* 3, 200). — 9. Die Lösung von Amygdalin in rauchender *Salzsäure* färbt sich beim Erwärmen gelb oder braun und scheidet bei stärkerem Erhitzen schwarzbraune Huminkörper ab, während das Filtrat beim Verdunsten ein Gemenge von Huminsäure, Salmiak und Mandelsäure (VI, 43) lässt, dem letztere durch Aether entzogen werden kann. Dampft man bei mehr als 100° ab, so wird ein Theil der Mandelsäure amorph. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 66, 239). Weingeistige Salzsäure scheint Amygdalinvinester (VII, 858) zu bilden. — Durch Kochen mit *verdünnter Salzsäure* wird Amygdalin ohne sich zu färben, leicht in Bittermandelöl, Zucker, Blausäure und Ameisensäure zerlegt. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 138; 87, 273). — 10. Wird durch Kochen mit *Kalilauge* unter Entwicklung von Ammoniak zerlegt. ROBIQUET u. BOUTRON. WIDTMANN. Als zweites Product bildet sich Amygdalinsäure. WÖHLER u. LIEBIG. $C^{40}NH^{27}O^{22} + 2HO = C^{40}H^{26}O^{24} + NH^3$. 100 Th. Amygdalin liefern 103,57 Th. amygdalinsauren Baryt. WÖHLER u. LIEBIG. Beim Uebergange in Amygdalinsäure steigt das Rotationsvermögen des Amygdalins. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 19, 1174). Ebenso wirkt Kochen mit Barytwasser, aber beim Zusammenreiben mit wasserfreiem *Baryt* und gelindem Erwärmen erfolgt heftige Zersetzung, bei der Ammoniak und weisser, zu farblosem Oel sich verdichtender Dampf fortgehen und der braune Rückstand kohlensauren Baryt hält. WÖHLER u. LIEBIG. —

11. In Berührung mit dem *Emulsin* der Mandeln (oder mit Mandelmilch) wird wässriges Amygdalin unter Bildung von Bittermandelöl, Blausäure und Zucker zerlegt. WÖHLER u. LIEBIG. $C^{40}NH^{27}O^{22} + 4HO = C^2NH + C^{14}H^6O^2 + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. Ueber den gebildeten Zucker vergl. VII, 772.

Befreit man Mandeln mit Aether von fettem Oel, so löst sich der Rückstand fast ganz in Wasser zur schwach opalisirenden Flüssigkeit, aus der Weingeist das *Emulsin* in Flocken fällt. Diese lösen sich auch nach dem Trocknen in Wasser, die Lösung trübt sich bei 60 bis 70° und gerinnt bei 100° zum dicken Kleister, der sich nicht mehr in Wasser löst. Das getrocknete Emulsin vermag Amygdalin noch zu zersetzen, nicht aber das durch Erhitzen coagulirte. — Befreit man bittere Mandeln durch Ausziehen mit kaltem Weingeist von allem Amygdalin, so wirkt der Rückstand nach dem Zusammenbringen mit Wasser noch auf Amygdalin, WÖHLER u. LIEBIG, nicht aber wenn man die Mandeln mit kochendem Weingeist erschöpfte. Doch gibt der Rückstand der mit heissem Weingeist erschöpften Mandeln an Wasser noch lösliches Emulsin ab, durch Erhitzen coagulirbar, durch Gerbsäure fällbar, aber nicht mehr auf Amygdalin wirkend. ROBIQUET u. BOUTRON.

Die wässrige Lösung der mit Aether erschöpften Mandeln wird auf Zusatz von Amygdalin etwas stärker opalisirend, aber scheidet, welches auch die Menge des Amygdalins oder Emulsins sein mag, in der Kälte kein Bittermandelöl ab, indem nur so lange Amygdalin zerlegt wird, wie das vorhandene Wasser zur Lösung aller Zersetzungsproducte genügt. Das Gemisch gerinnt bei der Destillation und lässt reichliche Mengen Bittermandelöl übergehen; mehr wenn die Einwirkung 6 bis 8 Stunden dauerte, als wenn man sogleich erhitzt. 1 Th. Emulsin vermag innerhalb 8 Tagen etwa sein 10faches Gewicht Amygdalin zu zerlegen, wenn genügend Wasser vorhanden. WÖHLER u. LIEBIG. LIEBIG (*Chemische Briefe*. 172). Zerreibt man süsse Mandeln mit wenig Wasser und soviel Zucker, dass sich nicht alles löst, so entwickelt dazu geriebenes Amygdalin keinen Bittermandelgeruch, aber sogleich heftig bei Zusatz von kaltem Wasser. BARRESWIL (*N. J. Pharm.* 17, 123).

Ausser Bittermandelöl, Zucker und Blausäure werden noch andere Producte erzeugt, vielleicht durch Zerlegung der ersteren gebildet. WÖHLER u. LIEBIG geben die Gleichung $2C^{40}NH^{27}O^{22} = 4C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{2}NH + C^{12}H^{12}O^{12} + 4C^{2}H^{2}O^{4} + 8HO$, aber sie fanden mehr Zucker als derselben entspricht (*Handwörterb.* 2. Aufl. 1, 766), daher obige (VII, 854) Zersetzungsformel den Vorzug verdient. — Zerstört man den gebildeten Zucker durch Gährung, so ist der Rückstand sauer, durch Gegenwart nicht flüchtiger Säure (Bernsteinsäure? KR. Vergl. VII, 709). Bei einiger Concentration fällt Weingeist dicke weisse Flocken von Gummi, vielleicht durch Veränderung von Emulsin entstanden. WÖHLER u. LIEBIG. Bei gelindem Erwärmen von Amygdalin mit Emulsin und Wasser entweicht Ammoniak. Schüttelt man das Gemenge mit Silberoxyd, so wird die vorher saure Flüssigkeit alkalisch und lässt im Vacuum Ammoniak entweichen. Da ausserdem Cyansilber erzeugt wird, sind 2 At. Amygdalin in Zersetzung begriffen DESCHAMP (*J. Pharm.* 25, 22; *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 383).

Die Wirkung des Emulsins wird gehemmt, wenn man auf 100 Th. Amygdalin 1 Th. Natronhydrat oder Vitriolöl zusetzt, sie wird verlangsamt bei gleich starkem Zusatz von Kalk, Magnesia, reinem oder kohlensaurem Ammoniak, Salpetersäure, Salzsäure oder Oxalsäure, während 2fach-kohlensaures Natron, die meisten anderen Säuren und Salze, Alkaloïde und flüchtige Oele (namentlich Senföl, Arsensäure, Blausäure, Kupfervitriol oder Cyanquecksilber) nicht hemmend wirken. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 20, 110).

Nur das Emulsin der Mandeln vermag Amygdalin zu zerlegen, nicht das Eiweiss anderer Pflanzen. WÖHLER u. LIEBIG. ROBIQUET u. BOUTRON. Zerreibt man 1 Th. der Samen mit 8 Th. Wasser zur Milch, fällt mit Weingeist, sammelt und wäscht den Niederschlag mit Aether und Weingeist, so wird aus bitteren und süssen Mandeln, Mohn, Hanf, schwarzem und weissem Senf Emulsin erhalten, das Amygdalin zerlegt, aber in verschiedenem Grade und innerhalb eines verschiedenen Zeitraums. Am kräftigsten wirkt das Emulsin der bitteren Mandeln. E. SIMON (*Pogg.* 43, 404). Auch aus den Blättern des Kirschlorbeer's und der Rinde von *Prunus Padus* kann wirksames Emulsin gewonnen werden. SIMON (*Ann. Pharm.* 31, 263).

Ein Gemisch von Süssmandelmilch und Amygdalin empfehlen WÖHLER u. LIEBIG statt des Bittermandelwassers als Arzneimittel von genau bekanntem Gehalt an Blausäure. Vergl. *Ann. Pharm.* 22, 24 und 23, 329. Ein solches Gemisch ist dem Verderben weniger unterworfen wie Mandelmilch allein. HÄNLE (*Repert.* 67, 387).

11. In gleicher Weise wie durch Emulsin wird Amygdalin durch eine Materie des *Eigelbs* zerlegt. BARRESWIL (*N. J. Pharm.* 17, 118). *Diastas*, das nicht erhitzt wurde, liefert in einigen Tagen mit Amygdalin Bittermandelöl, ebenso entwickelt ein Gemenge von *Hefe*, Zuckerwasser und Amygdalin bei mehrmonatlichem Aufbewahren starken Geruch nach Blausäure. ROBIQUET u. BOUTRON. Durch Bierhefe wird Amgydalin nicht zersetzt, SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 51, 211); aber mit Bierhefe, 2fach-kohlensaurem Natron und viel Wasser bei 17° in Berührung, entwickelt es Geruch nach Bittermandelöl und wird vollständig unter Bildung von Ameisensäure, Ammoniak und in Weingeist und Aether löslichen Krystallen zerlegt. RANKE (*J. pr. Chem.* 56, 16). —

Durch *Kälberlaab*, WÖHLER u. LIEBIG, durch das Secret der *Pankreasdrüse*, C SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 92, 35), und durch *Speichel* (insofern es nicht giftig wirkt) wird Amygdalin nicht verändert. — Als RANKE (*J. pr. Chem.* 56, 16) 5 Gramm Amygdalin einem Kaninchen mit Milch in den Magen einspritzte, hielt der saure Harn Ameisensäure.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — Amygdalin zieht nach dem Trocknen mit Begierde 2 bis $3\frac{1}{2}$ Proc. Wasser an. WÖHLER u. LIEBIG.

A. *Vierfach-gewässertes Amygdalin.* — Das über Vitriolöl getrocknete krystallisirte oder das aus Weingeist von 80 Proc. angeschossene Amygdalin hält 4 At. Wasser. Farblose perlglänzende Schuppen. WÖHLER u. LIEBIG.

B. *Sechsfach-gewässertes (krystallisirtes) Amygdalin.* — Schiesst aus wässrigen Lösungen in durchsichtigen Säulen an, die über Vitriolöl 3,52 Proc. (2 At. HO = 3,52 Proc.) Wasser verlieren und dabei minder durchsichtig werden; bei 120° verlieren sie 10,57 Proc. Wasser (6 At. = 10,56 Proc.), sich in wasserfreies Amygdalin verwandelnd. WÖHLER u. LIEBIG. Farblose zweigliedrige Krystalle vom Habitus der Fig. 55. u:u = 127°0′, u:i = 113°39′, i:i = 96°13′. Ein 2. horizontales Prisma (entsprechend u der Fig. 53), sowie zwei Octaëder konnten wegen starker Krümmung ihrer Flächen nicht gemessen werden. Spaltbar parallel i höchst vollkommen, senkrecht dagegen (parallel t Fig. 53) unvollkommen. Glasglanz, auf i Perlglanz. Die 10 Millim. langen Krystalle sind mit i zu Büscheln verwachsen. KEFERSTEIN (*Pogg.* 99, 293). — Molecularrotationsvermögen links, für das bei 45° über Kalk getrocknete (vierfach-gewässerte?) Amygdalin [α]r = —35,51° BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 19, 1174).

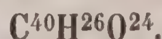
	Ueber Vitriolöl.		O. SCHMIDT.
40 C	240	46,96	46,69
N	14	2,74	2,57
33 H	33	6,46	6,65
28 O	224	43,84	44,09
$C^{40}NH^{27}O^{22} + 6Aq$	511	100,00	100,00

Amygdalin löst sich leicht in Wasser. Die Lösung fällt kein *Metallsalz*.

Es löst sich fast gar nicht in kaltem *Weingeist*, sehr leicht in kochendem; die Lösung in Weingeist von 94 bis 95 Proc. hält nach dem Erkalten $^1/_{240}$ gelöst. Das aus absolutem Weingeist krystallisirte Amygdalin scheint Weingeist gebunden zu halten, der sich durch Erwärmen leicht entfernen lässt. WÖHLER u. LIEBIG. — Wasserfreies und 4fach-gewässertes Amygdalin lösen sich selbst in heissem Weingeist nur wenig, aber die durch Auflösen von 6fach-gewässertem Amygdalin in absolutem Weingeist erhaltene Lösung lässt sich zum Syrup verdunsten, ohne Krystalle abzuscheiden, die sich erst nach mehrtägigem Stehen in der Wärme bilden. WINCKLER (*Repert.* 65, 5).

Amygdalin löst sich nicht in *Aether*.

Amygdalinsäure.



$C^{40}H^{26}O^{24}$.

WÖHLER u. LIEBIG. *Ann. Pharm.* 22, 11.

Bildung. VII, 854.

Man löst Amygdalin in Barytwasser, kocht eine Viertelstunde oder so lange Ammoniak entweicht, leitet in die noch heisse Flüssigkeit Kohlensäure und filtrirt den kohlensauren Baryt ab. Aus dem so erhaltenen wässrigen amygdalinsauren Baryt wird durch vorsichtiges Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und Entfernen des schwefelsauren Baryts *wässrige Amygdalinsäure* als schwachsaure Flüssigkeit erhalten, die beim Verdunsten im Wasserbade zum Gummi

austrocknet. In der conc. wässrigen Lösung bilden sich bei längerem Stehen am warmen Orte Spuren von Krystallen. Wöhler u. Liebig. — Molecularrotationsvermögen links, für die mehrere Tage bei 60° getrocknete Säure $[\alpha]r = -40{,}19°$ Bouchardat (*Compt. rend.* 19, 1174).

Wird durch Kochen mit *Braunstein* nicht verändert, aber lässt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure, Ameisensäure und Bittermandelöl übergehen. — Fällt man amygdalinsauren Baryt mit schwefelsaurem *Silberoxyd*, so fällt schwefelsaurer Baryt mit brauner Farbe nieder, der beim Erwärmen durch ausgeschiedenes metallisches Silber dunkler wird. Dabei tritt der Ameisensäure ähnlicher Geruch auf.

Amygdalinsäure zerfliesst an feuchter Luft und löst sich in wenig *Wasser* zum Syrup.

Die *amygdalinsauren Salze* sind gummiartig und unkrystallisirbar. Wöhler u. Liebig. Das Rotationsvermögen der Säure wird nicht verändert durch Neutralisiren mit Baryt oder Ammoniak. Bouchardat.

Amygdalinsaurer Baryt. — Darstellung vergl. VII, 856. Bleibt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung als Gummi zurück, das bei 140° Wasser verliert, bei höherer Temperatur (die bis zu 190° gesteigert werden kann) weiss und porcellanartig wird und sich dann leicht zum feinen Pulver zerreiben lässt, welches an der Luft begierig 4 bis 7 Proc. Wasser aufnimmt.

	Bei 190°.		Wöhler u. Liebig. Mittel.
40 C	240	44,91	44,35
26 H	26	4,86	5,03
24 O	192	35,92	36,44
BaO	76,5	14,31	14,18
$C^{40}H^{26}O^{24},BaO$	534,5	100,00	100,00

So nach Wöhler u. Liebig, Gerhardt (*Traité* 3, 201) schreibt die Formel: $C^{40}H^{25}BaO^{24},HO$.

Amygdalinsaurer Kalk. — Wird durch Neutralisiren der Säure mit Kalkmilch und Filtriren durch Kohle (zur Entfernung überschüssigen Kalks?) erhalten. Molecularrotationsvermögen links $[\alpha]r = -41{,}24°$. Bouchardat (*Compt. rend.* 19, 1174).

Amygdalinsaures Zinkoxyd. — Durch doppelte Zersetzung des Kalksalzes mit Zinkvitriol und Entfernen des schwefelsauren Kalks mit Weingeist. Gummiartige Masse, von $[\alpha]r = -40{,}48°$ Molecularrotationsvermögen. Bouchardat.

Amygdalinsaures Bleioxyd. — Aus wässrigen amygdalinsauren Salzen fällt ammoniakalischer Bleizucker weissen Niederschlag, der sich beim Auswaschen allmählich löst. Wöhler u. Liebig.

Amygdalinsäure löst sich wenig in wässrigem, nicht in kaltem und kochendem absoluten *Weingeist* und nicht in *Aether*. Wöhler u. Liebig.

Amygdalinsäurevinester.

Wöhler. *Ann. Pharm.* 66, 240; *J. pr. Chem.* 44, 382; *Pharm. Centr.* 1848, 840.

Leitet man in ein breiförmiges Gemenge von Amygdalin und Weingeist Salzsäuregas, so löst sich das Amygdalin, ohne sich beim Erkalten auszuscheiden. Die schwach braune Flüssigkeit setzt nach einigen Tagen Salmiak ab, von dem durch Zusatz von Aether noch mehr gefällt wird. Vermischt man mit viel Aether, so wird eine untere saure wässrige Salmiaklösung abgeschieden, während die aufschwimmende Aetherschicht beim Verdunsten hellbraunen Syrup lässt. Dieser ist schwerer als Wasser, damit nicht mischbar, aber in warmem Wasser unter Zersetzung löslich. Er schmeckt bitter, etwas herbe, ist nicht unzersetzt flüchtig und wohl als Amygdalinsäurevinester zu betrachten.

Salicin.



$$C^{26}H^{18}O^{14} = C^{14}H^{8}O^{4},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Leroux. *J. Chim. méd.* 6, 341; *Schw.* 59, 356; *Ann. Chim. Phys.* 43, 440.
Braconnot. *Ann. Chim. Phys.* 44, 296; *Pogg.* 20, 47; *N. Tr.* 23, 2, 261; *Br. Arch.* 36, 226; *Repert.* 36, 280. — *J. Chim. méd.* 7, 17; *Pogg.* 20, 621.
Pelouze u. J. Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 44, 220. — *Ann. Pharm.* 1, 43; *Ann. Chim. Phys.* 48, 111.
Piria. 1. *Compt. rend.* 6, 388; *J. pr. Chem.* 13, 500. — 2. *Compt. rend.* 6, 620; *J. pr. Chem.* 14, 285. — 3. *Compt. rend.* 7, 935; *J. pr. Chem.* 16, 412; *Ann. Pharm.* 29, 300. 1 bis 3 ausführl. *Ann. Pharm.* 30, 151; *J. pr. Chem.* 17, 241; *Ann. Chim. Phys.* 69, 281. — 4. *Compt. rend.* 17, 168; *J. pr. Chem.* 30, 249; Ausführl. *Ann. Pharm.* 56, 49; *J. pr. Chem.* 36, 321; *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 257 u. 272. — 5. *Ann. Pharm.* 96, 375, *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 366.
Bouchardat. *Compt. rend.* 18, 299; *J. pr. Chem.* 32, 89 — *Compt. rend.* 19, 602; 20, 110; 20, 1635.
Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 215; *Ann. Pharm.* 45, 19.

Von Leroux 1830 entdeckt, nachdem Buchner (*Repert.* 29, 417; 34, 107) bereits früher versucht hatte, den Bitterstoff der Weidenrinde zu isoliren. Keller (*Repert.* 39, 268) und Peschier (*J. Chim. méd.* 6, 651; *Schw.* 61, 208) schrieben dem Salicin basische Eigenschaften zu, Buchner u. Herberger (*Repert.* 37, 58) hielten es für ein Salz; ihre Irrthümer wurden von Duflos, Hopff, Braconnot u. A. nachgewiesen. — Hauptsächlich von Piria untersucht.

Vorkommen. In vielen, jedoch nicht in allen Weidenarten, am reichlichsten (bis zu 3 bis 4 Proc.) in der Rinde von *Salix Helix*, *pentandra* u. *praecox*, doch auch in Blättern, weiblichen Blüthen und jungen Zweigen. Die Rinde der jungen Weiden- und Pappelzweige hält mehr Salicin, als die der älteren, und weniger Substanzen, die seine Reindarstellung erschweren; die Blätter halten wenig, die herbstlichrothen Blätter keins. Herberger. Der stark bittere Geschmack der Weidenrinde ist durch Salicin bedingt, solche die süss schmeckt, wie von *S. phylicifolia*, Braconnot (oder die sich nicht mit Vitriolöl röthet, Duflos), hält keins. — In *Salix alba*, Peschier, Leroux, nicht nach Braconnot; *S. amygdalina*, Herberger, Leroy (*J. Chim. méd.* 14, 87), Braconnot, nicht nach Duflos; nicht in *S. argentea*, Duflos; nicht in *S. babylonica*, Herberger, *bicolor*, *capraea*, *daphnoïdes*, aber in *S. fissa*, Braconnot; in *S. conifera*, *fragilis*, Herberger, Lasch, in letzterer nicht nach Braconnot; in *S. hastata*, Peschier, Lasch, *S. Helix*, Leroux, Braconnot, Gruber (*Oesterr. med. Jahrb.* 11, 316), Fr. Esenbeck u. Becker (*Ann. Pharm.* 4, 33); *S. incana*, Peschier, Buchner, nicht nach Braconnot; *S. Lambertiana*, Lasch; *S. mollissima* und *nigra*, Her-

berger; *S. pentandra*, Herberger, Lasch, Erdmann (*Berl. Jahrb.* 33, 1, 136); *S. praecox*, Peschier, Herberger, Lasch; *S. purpurea*, Lasch, Herberger, Pleischl (*Zeitsch. Phys. Math.* 3, 322); in *S. reticulata*, *retusa* und *rubra*, Herberger; in *S. Russeliana* nach Duflos, nicht nach Braconnot; nicht in *S. triandra*, Braconnot; in *S. viminalis* nach Herberger u. Hopff, nicht nach Braconnot; in *S. vitellina* nach Buchner, Herberger u. Lasch (*N. Br. Arch.* 2, 78), nicht nach Duflos u. Braconnot. — In Rinde und Blättern von Pappelarten. In *Populus alba*, Braconnot, Tischhauser (*Berl. Jahrb.* 34, 2, 126), Herberger, nicht in *P. angulosa* und *balsamifera*, Braconnot, in letzterer nach Herberger und Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 6, 47); in *P. canescens*, Herberger, *P. graeca* und *tremula*, Herberger, Braconnot; in *P. dilatata*, *nigra*, *tremuloïdes*, Herberger (*Jahrb. pr. Pharm.* 1, 157) nicht nach Braconnot, und auch nicht in *P. fastigiata*, *grandiculata*, *monilifera* und *virginica*. Braconnot. — Die (VI, 182 angeführten) krautartigen Spiraeen halten Salicin, insofern diese Pflanzen beim Destilliren mit Wasser salicylige Säure liefern. Wicke (*Ann. Pharm.* 83, 175). Die Blüthenknospen von *Spiraea ulmaria* liefern beim Destilliren mit Wasser wenig salicylige Säure, mehr nach Zusatz von 2fach-chromsaurem Kali, ohne Zweifel durch Zerlegung von Salicin entstanden. Buchner (*N. Repert.* 2, 1; *Ann. Pharm.* 88, 284). — Im *Castoreum canadense* findet sich Salicin. Wöhler (*Ann. Pharm.* 67, 360).

Bildung. Beim Kochen von Populin mit Baryt- oder Kalkwasser oder beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak neben Benzoesäure. Fällt man die Benzoesäure mit Eisenchlorid, entfernt überschüssiges Eisen mit Kalkmilch, den Kalk mit Kohlensäure, so krystallisirt Salicin aus dem eingeengten Filtrat. Piria (*Ann. Pharm.* 96, 375).

Darstellung. Aus Weiden- oder Pappelrinde, aus letzterer gelingt die Reindarstellung nach Herberger besser, obgleich sie ärmer an Salicin als Weidenrinde. Bei Anwendung von Pappelrinde kann vor oder neben dem Salicin Populin krystallisiren. Vergl. unten. 1. Man kocht 6 Pfund trockne zerschnittene Rinde mit Wasser aus, colirt, engt auf 18 Pfund ein, vermischt noch heiss mit 2 Pfund geschlämmtem Bleioxyd und digerirt 24 Stunden. Man colirt, wäscht den Rückstand aus, verdunstet das Filtrat zum Syrup und lässt krystallisiren. Aus den Mutterlaugen wird nach nochmaliger Behandlung mit Bleiglätte noch mehr erhalten und sämmtliches Salicin durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Duflos (*Schw.* 67, 25). — 2. Man fällt den wässrigen Absud der Rinde mit Bleiessig, kocht das Filtrat mit Kreide, bis der überschüssige Bleiessig zersetzt und die Flüssigkeit klar und farblos ist, verdunstet zum Extract, zieht dieses mit Weingeist von 34° aus und lässt krystallisiren. Peschier (*Ann. Chim. Phys.* 44, 418). — 3. Man macerirt 16 Th. Rinde mit 2 Th. Kalk und Wasser 24 Stunden, kocht $1/2$ Stunde, colirt, behandelt den Rückstand mit ebensoviel Kalkmilch auf dieselbe Weise, decanthirt alle Flüssigkeiten vom Bodensatze, engt sie ein und verdunstet mit 6 bis 8 Th. Knochenkohle vermischt zur völligen Trockne. Man pulvert den Rückstand, erschöpft ihn bei mässiger Wärme mit Weingeist von 82 Proc. und destillirt aus den Tincturen den Weingeist ab, wo aus dem Rückstande das Salicin in blassgelben Körnern krystallisirt, die man durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle reinigt. Erdmann (*Berl. Jahrb.* 33, 1, 136). — 4. Man bringt in eine Real'sche Presse zu unterst eine Schicht frisch geglühtes Kohlenpulver, darüber ein feuchtes Gemenge von grob gepulverter Weiden-

rinde und gelöschtem Kalk und erschöpft mit Weingeist von 80 Proc., den man zuletzt durch Aufgiessen von Wasser verdrängt. Die ganz blassgelbe Flüssigkeit, durch Abdestilliren vom Weingeist befreit, gibt beim Verdunsten Krystalle, die durch Abwaschen mit kaltem Wasser rein erhalten werden. FR. NEES V. ESENBECK (*Br. Arch.* 35, 223).

Weniger einfache Vorschriften von LEROUX (*Schw.* 59, 356), HERBERGER (*Repert.* 55, 215), HOPFF (*Br. Arch.* 37, 217), TISCHHAUSER (*Ann. Pharm.* 7, 280), TYSON u. FISCHER (*J. Pharm.* 18, 170) vergl. a. a. O.

Eigenschaften. Rectanguläre Blättchen mit ausgebildeten Endspitzen. BIOT u. PASTEUR. Tafelförmige oder breit-säulenförmige Krystalle des zweigliedrigen Systems, meistens als weisse glänzende Schuppen, Nadeln oder Blättchen erscheinend. Fig. 68 ohne p und y. t : u = 110°24′, u : u = 139°12′, u : u über t = 40°48′, t : i = 111°51′, i : i = 136°18′. Spaltbar senkrecht zur Säule u, wahrscheinlich auch parallel der besonders stark perlglänzenden Fläche t. Die übrigen Flächen mit perlartigem Glasglanz. SCHABUS (*Bestimmung.* 86). — PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. Math.* 3, 322) beschreibt $^1/_4$ Zoll lange, 1 Linie dicke Krystalle des zweigliedrigen Systems. Fig. 61. u : u = 109°55′ u. 70°5′. Spaltbar parallel p und u. Diese Spaltbarkeit, sowie die Winkel der Säule lassen sich nicht mit den Angaben von SCHABUS reimen.

Aus der Lösung des Salicins in warmem schwefelsäurehaltigen Wasser werden dicke, kurze, durchsichtige, 4seitige Säulen erhalten, zwischen den Zähnen krachend und noch ebenso bitter wie vorher. BRACONNOT. Diese haben dieselbe Zusammensetzung wie gewöhnliches Salicin und zeigen gleiches chemisches Verhalten, aber können nicht aus jedem Salicin gebildet werden. PIRIA.

Schmilzt etwas über 100° ohne Gewichtsverlust und erstarrt beim Erkalten krystallisch. PIRIA.* Schmilzt bei 198°. O. SCHMIDT (*Dissert.* Gött. 1861, 19). Schmeckt sehr bitter und nach Weiden. Geruchlos, luftbeständig, neutral. LEROUX. GAY-LUSSAC u. PELOUZE. Nicht giftig, bewirkt erst in Gaben von 1 Unze den Tag Unwohlsein. RANKE. Spec. Gew. 1,426 bis 1,434 bei 26°. PIRIA. Molecularrotationsvermögen links, $[\alpha]j = -71{,}7$ bis $73{,}4°$. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 18, 298).

			J. GAY-LUSSAC u. PELOUZE.	OTTO u. ERDMANN.	MARCHAND. Mittel.	PIRIA. Mittel.
26 C	156	54,54	54,02	54,51	54,55	54,43
18 H	18	6,29	6,38	6,39	6,32	6,38
14 O	112	39,17	39,60	39,10	39,13	39,29
$C^{26}H^{18}O^{14}$	286	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

PIRIA's Salicin war aus Populin erhalten, auch nach spec. Gew., Löslichkeit, PIRIA, und Molecularrotation, BIOT u. PASTEUR (*Compt. rend.* 34, 607), kam es mit Weiden-Salicin überein. — Frühere Formeln (und Analysen) von Salicin: $C^8H^5O^4$, J. GAY-LUSSAC u. PELOUZE (*Ann. Pharm.* 1, 43; *Ann. Chim. Phys.* 48, 111), $C^{42}H^{28}O^{22}$, PIRIA, ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 15, 302), OTTO (*Ann. Pharm.* 29, 294), OTTO u. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 17, 305), MARCHAND (*J. pr. Chem.* 17, 306), MULDER (*J. pr. Chem.* 17, 299); $C^{42}H^{29}O^{22}$, LIEBIG (*Ann. Pharm.* 30, 185), $C^{26}H^{19}O^{15}$, MARCHAND (*J. pr. Chem.* 26, 392). PIRIA stellte durch Untersuchung der Zersetzungsproducte die richtige Formel fest. Vergl. auch BERZELIUS (*Jahresber.* 23, 496; 24, 525), GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 215), MARCHAND (*J. pr. Chem.* 30, 251).

Zersetzungen. 1. Bräunt sich bei länger fortgesetztem Schmelzen und wird harzartig brüchig. J. GAY-LUSSAC u. PELOUZE. Bläht sich bei stärkerem *Erhitzen* auf, verkohlt mit Rauch, HOPFF, und liefert bei der trocknen Destillation saure wässrige Flüssigkeit und viel braunes flüssiges Oel, löslich in Kalilauge, aber frei von Benzoesäure. BRACONNOT. Erhitzt man Salicin auf 260°, so gehen Wasser und salicylige Säure über, nebst sauren Dämpfen von Caramelgeruch; es bleibt ein gelber, in Wasser unlöslicher Rückstand, der sich dann bräunt und endlich verkohlt. GERHARDT. Es wird bei der trocknen Destillation ein schweres gelbes Oel erhalten, das über 250° kocht, mehr Kohle als salicylige Säure hält (72,60 C, 6,84 H) und mit Kalilauge salicyligsaures Salz erzeugt. MARCHAND. — 2. Durch den *galvanischen Strom* von 400 Elementen der BUNSEN'SCHEN Batterie wird Salicin in Traubenzucker und Saligenin zerlegt, welches letztere dann zu salicyliger Säure, endlich zu Salicylsäure wird. Dabei tritt eine braune Materie auf. TISCHANOWITSCH (*Petersb. Acad. Bull.* 4, 80; Ausz. *Chem. Centr.* 1861, 613). — 3. Wird durch *Ozon* nicht verändert. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 110, 106).

4. *Bleisuperoxyd* wird beim Kochen mit wässrigem Salicin allmählich braun und löst sich als ameisensaures und Salicin-Bleioxyd. Aus dem Filtrat fällt Schwefelsäure ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Rutilin. STENHOUSE (*Phil. Mag. J.* 19, 39; *J. pr. Chem.* 26, 138). — Beim Erhitzen von Salicin mit *Bleisuperoxyd*, *Braunstein* oder *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* werden Ameisensäure und Kohlensäure, im letzteren Falle auch salicylige Säure gebildet. Wendet man mehr als 3 Th. Vitriolöl auf 4 Th. 2fachchromsaures Kali an, so wird Saliretin statt der salicyligen Säure erhalten. PIRIA. Schon DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 3, 146) erhielt viel Ameisensäure durch Braunstein und Schwefelsäure aus Salicin. Vergl. auch VI, 183. — Salicin reducirt *übermangansaures Kali*. DUFLOS (*Schw.* 61, 214).

5. Im *Chlorgase* verwandelt sich Salicin in eine rothe, harzige, terpenthinartige Masse, während viel Salzsäure frei wird. — Beim Einleiten von Chlorgas in ein Gemenge von Salicin und Wasser werden nacheinander Chlor- und Bichlorsalicin gebildet. PIRIA. Auch erhielt PIRIA früher ein Product, das er später für eine Verbindung von Bichlor- und Perchlorsalicin ansieht. — Erhitzt man das Gemenge beim Einleiten von Chlor auf 60°, so wird ein rothes Oel, wohl Bichlorsaliretin ausgeschieden, durch Zersetzung von Bichlorsalicin durch Salzsäure entstanden. PIRIA. Auch Brom und Iod bilden aus Salicin unter Wärmeentwicklung harzartige Körper, den mit Phlorizin entstehenden ähnlich. DE KONINCK. — Beim Destilliren von Salicin mit *Chlorkalk* und Wasser wird Chlorpikrin (V, 683), aber kein Chloranil erhalten. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 55, 4; 66, 247). Wässriger Chlorkalk färbt Salicin nicht gelb. — Uebergiesst man Salicin mit Natronlauge, setzt *Iod* oder *Brom* bis zur Färbung hinzu und verdunstet im Vacuum, so wird salicylige Säure, keine Salicylsäure gebildet. LEFORT (*Compt. rend.* 23, 229).

6. Mit kaltem *Vitriolöl* übergossen bildet Salicin schön purpurrothe Lösung, aus der Wasser ein dunkelrothes Pulver, BRACONNOT'S Rutilin, abscheidet. BRACONNOT. Die bei 10° gebildete Lösung wird durch Wasser entfärbt, nicht die bei 30° entstandene; es finden sich in ihnen Olivin, Rutilin und Rufinschwefelsäure. MULDER. Durch

Vitriolöl werden Rutilin und Traubenzucker (oder dessen Zersetzungsproducte) gebildet. PIRIA. Auch wässriges Salicin röthet sich mit Vitriolöl. DUFLOS (*Schw.* 67, 25).

Trägt man Salicin in Vitriolöl, so entsteht in dem Maasse, als sich dasselbe löst, eine lebhaft roth gefärbte Flüssigkeit, die sich durch Ausscheidung eines rothen Pulvers entfärbt, wenn das Vitriolöl an der Luft Wasser aufnimmt, aber beim Verdünnen durch Zusatz von Wasser und auch nach dem Neutralisiren mit Alkalien gefärbt bleibt. Verdünnt man die Lösung mit ihrem Gewicht Wasser und neutralisirt mit gepulvertem kohlensauren Kali, so fällt schwefelsaures Kali mit Rutilin vermischt nieder; letzteres durch Waschen mit Wasser isolirt, erscheint leberroth-gelblich, geschmacklos, auch beim Kochen unlöslich in Wasser, Weingeist und Eisessig. Es wird durch Alkalien violettroth, ohne sich zu lösen, durch Säuren lebhafter roth, trocknet zum schwarzbraunen Pulver aus, das mit Salpetersäure Pikrinsäure erzeugt und beim Erhitzen viel Kohle lässt. Dieses (auch aus Populin entstehende) Rutilin ist unter gänzlicher Zersetzung des Salicins gebildet. BRACONNOT (*J. Chim. méd.* 7, 17; *Pogg.* 20, 621).

a. MULDER's *Olivin*. — Uebergiesst man 2 bis 3 Gramm Salicin bei 12 bis 15° mit Vitriolöl, wäscht das Product mit Wasser und trocknet bei 130°, so wird ein olivengrünes krystallisches Pulver erhalten, das im Mittel 68,67 Proc. C, 4,81 H und 26,52 O hält, nach MULDER der Formel $C^{14}H^6O^4$ entsprechend. Dabei bildet sich kein anderes Product (also vielleicht Salicin *minus* 7 At. HO = $C^{26}H^{11}O^7$? KR.). — Dieses Olivin entwickelt beim Erhitzen Geruch nach salicyliger Säure, dann brenzliche Producte. Es löst sich nicht in kochender Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, in warmem Vitriolöl mit violetter Farbe. Es wird durch Salpetersäure erst beim Erhitzen mit rother Farbe gelöst und darauf zerstört. Unlöslich in Wasser, kochender Kalilauge, Weingeist und Aether. MULDER.

b. MULDER's (*schwefelsäurehaltiges*) *Rutilin*. — Trägt man grössere Mengen Salicin in Vitriolöl, so ballt ein Theil zur braunen Masse zusammen, die noch unverändertes Salicin einschliesst. Wird diese durch Decanthiren vom meisten Vitriolöl befreit, mit absolutem Weingeist geschüttelt, zerrieben, mit Weingeist und Wasser gewaschen, so bleibt Rutilin; welches auch durch Schütteln der beim Decanthiren des Vitriolöls zurückgebliebenen Masse mit absolutem Aether, Entfernen der aufschwimmenden milchig-weissen Schicht und Vermischen der untern violettblauen mit absolutem Weingeist gefällt werden kann. Dieses Rutilin erscheint je nach der bei seiner Darstellung eingehaltenen Temperatur entweder als violette durchscheinende Gallerte, die zum violetten Pulver austrocknet, oder (bei höherer, 30 bis 70° betragender Temperatur gebildet) als hartes braunes Pulver. Es löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe, ebenso in Salpetersäure und wird beim Erhitzen damit zersetzt. Nach dem Trocknen in kochender Kalilauge unlöslich, wird es von derselben bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure aufgenommen und scheidet sich dann beim Verdunsten aus. Es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether. Bei 40, 55 und 70° gebildet und bei 130° getrocknet besitzt es verschiedene Zusammensetzung. MULDER.

	Bei 40°.	Bei 55°.	Bei 70°.
C	65,28	59,42	64,48
H	4,65	4,05	4,59
O	14,33	14,73	19,63
SO^3	15,74	21,80	11,30
	100,00	100,00	100,00

MULDER sieht in diesen Substanzen Verbindungen eines Radicals $C^{14}H^6$, mit wechselnden Mengen Sauerstoff und Schwefelsäure. Vergl. seine Formeln *J. pr. Chem.* 18, 364.

c. MULDER's *Rufinschwefelsäure*. — Ist in den rothen schwefelsauren Lösungen enthalten, die sich bei Einwirkung von Vitriolöl auf Sa-

licin bilden und wird als Kalksalz durch Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser, Neutralisiren mit Kreide und Verdunsten des rothen Filtrats erhalten. Scheiden die Lösungen beim Verdunsten Rutilin in braunen Flocken aus und werden dabei sauer, so entfernt man diese, neutralisirt aufs Neue mit Kreide, verdunstet und so fort, so lange die Lösung noch sauer wird. Dem Rückstande entzieht man unverändert gebliebenes Salicin mit Weingeist. Das Kalksalz (a) bildet ein kastanienbraunes Pulver, das sich in wenig Wasser, nicht in Weingeist löst. Es löst sich in Vitriolöl mit rother, durch Wasser verschwindender Farbe, ohne Färbung in verdünnten Säuren. — Ein anderes Kalksalz (b) wird durch Fällen der mit Kreide neutralisirten schwefelsauren Lösung mit Weingeist als Gallerte erhalten. Letzteres scheidet beim Auflösen in Wasser und Verdunsten schwefelsauren Kalk ab, während a gelöst bleibt. Bei 130° halten das Kalksalz a 22,48 Proc. SO^3, 8,06 CaO, 4,18 H und gegen 40 Proc. C; b 32,37 SO^3, 10,44 CaO, 3,30 H und 33,3 C. Den Kohlegehalt berechnet MULDER höher, unter der Voraussetzung, es bleibe bei der Verbrennung kohlensaurer Kalk zurück. Er sieht in den Salzen Verbindungen von Schwefelsäure, Wasser und Kalk mit einem Körper $C^{14}H^7O^5$, der auch aus Phlorizin unter ähnlichen Umständen entstehe. MULDER (*J. pr. Chem.* 18, 356).

Beim Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* (oder *Salzsäure*) wird Salicin in Saliretin (VI, 178) und Traubenzucker zerlegt. Erwärmt man nur bis zur (bei 80°) beginnenden Trübung und erkältet, so ist in der Lösung Saligenin enthalten, welches also vor dem Saliretin entsteht, aber in dieses verwandelt wird, bevor alles Salicin zerlegt ist. PIRIA.

Bildung des Saligenins: $C^{26}H^{18}O^{14}+2HO=C^{14}H^8O^4+C^{12}H^{12}O^{12}$. — Die Umwandlung erfolgt auch bei Luftabschluss. PIRIA. Die vollständige Zerlegung ist schwierig, so dass wechselnde Mengen von Traubenzucker gefunden werden. ROSER (*Ann. Pharm.* 74, 184). $^1/_{100}$ Salzsäure, wässrigem Salicin beigemengt, verändert bei 10° in 48 Stunden das Rotationsvermögen nicht. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 18, 298). Verdunstet man die leicht erfolgende Lösung in verdünnter Salzsäure auf der Glasplatte, so bleibt unverändertes Salicin, aber heisse Salzsäure wirkt wie kochende verdünnte Schwefelsäure. BRACONNOT. — Leitet man Salzsäuregas in weingeistiges Salicin, so wird prächtig purpurrothe Flüssigkeit gebildet, aus der Wasser Saliretin fällt. ROSER.

7. Fügt man zu einer Lösung von Salicin und *chlorsaurem Kali* in kochendem Wasser kleine Mengen *Salzsäure*, so färbt sich die Mischung tief orangegelb, lässt unter lebhaftem Aufbrausen Zersetzungsproducte der Chlorsäure und viel Kohlensäure entweichen, und bedeckt sich mit Krystallen von Chloranil. Vergl. V, 668. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 52, 64). Dabei bildet sich ein besonderes Oel. STÄDELER (*Ann. Pharm* 69, 327). — Wässrige *Iodsäure* oxydirt bei 110° nur $^3/_4$ vom Kohlenstoff des Salicins, wenn man sie nicht in grossem Ueberschuss anwendet. MILLON (*Compt. rend.* 19, 271; *N. Ann. Chim. Phys.* 13, 37).

8. Kalte conc. *Salpetersäure* löst Salicin reichlicher als Wasser, aber zersetzt es nicht, da es nach (sogleich vorgenommenem? KR.) Sättigen mit allen Eigenschaften wieder erhalten wird. BRACONNOT. — Beim länger dauernden Einwirken von *Salpetersäure* auf Salicin werden je nach Temperatur und Stärke der Säure Helicoïdin, Helicin, Anilotin- oder Nitrosalicylsäure und endlich beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet.

a. Lässt man Salicin bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure von 20° B. übergossen im offenen Gefässe stehen, so

scheiden sich aus der anfangs entstehenden gelben Lösung Krystalle von Helicin. ($C^{26}H^{18}O^{14} + 2O = C^{26}H^{16}O^{14} + 2HO$.) Bisweilen wird statt dessen Helicoïdin erhalten, besonders wenn die Salpetersäure gegen 12° B. zeigt. Dabei entwickelt sich (ausser Untersalpetersäure) kein Gas, aber durch weitere Einwirkung der Salpetersäure auf bereits gebildetes Helicin wird auch salicylige Säure erzeugt. PIRIA.

b. Dasselbe Gemenge im verschlossenen Gefässe hingestellt, so dass die Untersalpetersäure nicht entweichen kann, setzt bei 10 bis 15° langsam Krystalle von Anilotinsäure oder Nitrosalicylsäure (VI, 237) ab, deren Menge nach 8 Tagen noch zunimmt, während wenig oder kein Helicin gebildet wird. $C^{26}H^{18}O^{14} + 4O + NO^5,HO = C^{14}XH^5O^6 + C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$. PIRIA unterscheidet Anilotinsäure und Nitrosalicylsäure (deren Einerleiheit VI, 237 nach MAJOR angenommen) als verschiedene, aber mit einander isomere Säuren, und beharrt gegen MAJOR auch später (*Cimento* 2, 299; *Ann. Pharm.* 97, 254) bei dieser Ansicht. Dagegen fanden WERTHER (*J. pr. Chem.* 76, 449), MAJOR und STRECKER (*Ann. Pharm.* 105, 299) beide Säuren identisch.

c. Beim Behandeln mit 8 Th. Salpetersäure liefert Salicin Pikrinsäure (V, 679) und Oxalsäure. BRACONNOT. Erhitzt man mit überschüssiger Salpetersäure, die mit ihrem 10fachen Maass Wasser verdünnt ist, 1 bis 2 Mal zum Kochen, so wird es gelb, entwickelt rothe Dämpfe, Geruch nach salicyliger Säure und scheidet letztere in der Ruhe als Oel ab. Erhitzt man aufs Neue zum Sieden, so klärt sich die Flüssigkeit und scheidet nach einiger Zeit beim Erkälten Nadeln von Nitrosalicylsäure ab, die bei längerem Kochen zu Pikrinsäure werden. GERHARDT.

9. Salicin färbt sich mit *Fluorkieselalkohol* (durch Sättigen von mit Eis erkältetem absoluten Weingeist mit Fluorkieselgas erhalten) nach längerer Zeit schön kermesinroth. W. KNOP (*J. pr. Chem.* 74, 62).

10. Salicin löst sich beim Uebergiessen mit wässriger dreiprocentiger *Osmiumsäure* zur farblosen Flüssigkeit, die sich bei Mittelwärme, rascher beim Erhitzen durch Ausscheidung von Osmiumoxyd gelb, braun bis schwarz färbt und unter Verschwinden des Osmiumsäuregeruchs Geruch nach salicyliger Säure entwickelt. Beim Destilliren (unter Zusatz von mehr Osmiumsäure) wird wässrige salicylige Säure erhalten, während Salicylsäure und Oxalsäure zurückbleiben. BUTTLEROW (*J. pr. Chem.* 56, 278).

11. Trägt man Salicin in kleinen Antheilen in kochende *Natronlauge*, so löst es sich unter Aufbrausen und scheidet, wenn das Alkali gesättigt ist, Saliretin ab. Beim Destilliren der mit Säure neutralisirten Lösung werden Spuren salicyliger Säure erhalten, während der Rückstand Salicylsäure und ein ziegelrothes Pulver enthält. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 19, 1179). (Vergl. auch unten.) — Beim Eintragen von kleinen Mengen Salicin in schmelzendes *Kalihydrat* bräunt sich die Masse, erhitzt sich und wird unter Aufblähen und Entweichen von Wasserstoff wieder farblos. Der Rückstand hält salicylsaures, oxalsaures und vielleicht auch kohlensaures Kali. Wendet man keinen genügenden Ueberschuss von Kalihydrat an, so werden statt der Salicylsäure hauptsächlich salicylige Säure und braunes Harz erhalten. —

Erhitzt man Salicin mit Kalihydrat stärker, so schwärzt sich die Masse und lässt Carbolsäure übergehen. GERHARDT. — Beim Destilliren von Salicin mit 1/2 Th. Kalk wird das *Salicon* STENHOUSE's, ein Gemenge von Carbolsäure und salicyliger Säure, GERHARDT, erhalten, während kohlensaurer Kalk und Kohle zurückbleiben.

12. Schwefelsaures und salzsaures *Eisenoxyd* färben wässriges Salicin braun, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. Beim Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit und scheidet einen ockergelben Niederschlag ab. Wird das Filtrat zur Trockne verdunstet und mit absolutem Weingeist aufgenommen, so bleibt schwefelsaures Eisenoxydul ungelöst, während der Weingeist beim Verdunsten vom Salicin verschiedene Krystalle liefert. DE KONINCK (*Mémoire sur la Phlorizin.* 18).

13. Bringt man Salicin (nach VI, 180, 2) bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur mit *Emulsin* und Wasser zusammen, so wird es binnen 10 bis 12 Stunden völlig in Saligenin und Traubenzucker zerlegt. $C^{26}H^{18}O^{14} + 2HO = C^{14}H^8O^4 + C^{12}H^{12}O^{12}$. PIRIA. Ueber den entstehenden Zucker vergl. VII, 777. Die Umsetzung ist nicht an das Auftreten von Hefe gebunden, sie wird durch Gegenwart von Blausäure, Kupfervitriol oder Cyanquecksilber nicht verhindert, BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 19, 602), aber verlangsamt, wenn man auf 100 Th. Salicin 1 Th. Aetznatron, Vitriolöl, Salpetersäure oder Salzsäure, weniger stark, wenn man statt dessen Kalk oder Magnesia zusetzt. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 20, 110). Gegenwart von Essigsäure oder Gerbsäure erschweren die Einwirkung des Emulsins. SEELHEIM. — Fügt man dem Gemenge von Emulsin und Salicin Gerbsäure zu, so findet man nach 6 Wochen das meiste Salicin unverändert und theilweis herauskrystallisirt. Die Mutterlauge mit mehr Emulsin versetzt, scheidet nach abermaligem Hinstellen und nach dem Verdunsten noch Salicin, dann Saligenin und Gallussäure aus, ohne dass (durch Einwirkung der Säuren auf Saligenin) Saliretin gebildet wäre. SEELHEIM (*Dissert.* Göttingen 1860). — 13. In Berührung mit *Bierhefe* und 2fach-kohlensaurem Natron in Wasser gelöst, wird Salicin innerhalb 3 Wochen unter Bildung von Saligenin und salicyliger Säure zerlegt. RANKE. — 14. Es wird durch Digestion mit *Speichel* bei 38 bis 40° in einigen Stunden in gleicher Weise wie durch Emulsin zerlegt. Der Speichel, welcher in 1/4 Stunde gesammelt werden kann, vermag 1 Gramm Salicin (oder mehr) zu zerlegen. STÄDELER (*J. pr. Chem.* 72, 350; *N. J. Pharm.* 33, 157) — 15. Nach dem Einnehmen von Salicin werden im Harn salicylige und Salicylsäure, LAVERAN u. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 12, 145), nach grossen Dosen auch unverändertes Salicin und Saligenin, vielleicht auch Carbolsäure gefunden. RANKE (*J. pr. Chem.* 56, 1). Vergl. VIII, 404. — Diastase wirkt bei 40° nicht auf Salicin. STÄDELER.

Salicin löst sich in kaltem, reichlicher und vielleicht nach jedem Verhältniss in kochendem *Wasser*, PELOUZE u. J. GAY-LUSSAC. Es löst sich in 14 Th. Wasser von 17°, BRACONNOT, 17,85 Th. von 19,5°, J. GAY-LUSSAC u. PELOUZE, 28,57 Th. von gewöhnlicher Temperatur, BOUCHARDAT, in 29,62 bis 30,31 Th. Wasser von 11,5°. PIRIA.

Es sättigt die *Säuren* nicht und vereinigt sich nicht mit ihnen. — In Berührung mit *Ammoniak* verändert es sein Rotationsvermögen nicht, BOUCHARDAT, und bildet mit Ammoniak der Luft ausgesetzt keine (dem Phlorizeïn entsprechende) gefärbte Verbindung. MULDER.

Löst sich leichter in wässrigen *Alkalien* als in Wasser. — Beim Verdunsten der Lösung von Salicin in Wasser mit 1/2 Th. Kalihydrat bleibt ein unkrystallisirbarer Honig, aus dem Säuren Salicin ausscheiden. Braconnot. Vergl. oben. — Salicin neutralisirt *Kalkwasser* beim Kochen nicht. Wässriges Salicin fällt *Metallsalze* nicht.

Salicin-Bleioxyd. — Wässriges Salicin löst kein Bleioxyd und fällt weder Bleizucker noch Bleiessig. Pelouze u. Gay-Lussac. Salicin verliert beim Erhitzen mit Bleioxyd Wasser, aber kann auch nach dem Erhitzen auf 140° durch Hydrothion unverändert wieder erhalten werden. Mulder (*J. pr. Chem.* 17, 298). — Man versetzt heisses concentrirtes wässriges Salicin tropfenweise mit Bleiessig, bis etwa die Hälfte des Salicins gefällt ist, und wäscht bei Luftabschluss mit ausgekochtem Wasser. — Weisses leichtes, dem Stärkmehl ähnliches Pulver. Schmeckt süsslich und bitter. Verliert beim Erhitzen auf 200° kein Wasser. Wird durch Vitriolöl tief roth gefärbt, durch Säuren unter Abscheidung von Salicin zerlegt. Löst sich in Kalilauge und in Essigsäure. Piria.

			Piria. Mittel.	Erdmann u. Marchand. Mittel.
26 C	156	22,35	21,74	19,39
14 H	14	2,01	2,14	2,02
10 O	80	11,46	13,01	15,34
4 PbO	448	64,18	63,11	63,25
$C^{26}H^{14}Pb^{4}O^{14}$	698	100,00	100,00	100,00

So nach Gerhardt (*Traité* 3, 315) und Weltzien (Verbind 347). Auch die Formel $C^{26}H^{16}Pb^{2}O^{14},2PbO$ erscheint möglich. Kr. — Erdmann u. Marchand (*J. pr. Chem.* 15, 302).

Wird wässriges Salicin mit *Kupfervitriol* und überschüssiger Kalilauge versetzt, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag zur blauen Flüssigkeit, die sich unter 100° trübt und Flocken abscheidet, die grün und bei längerem Kochen braun werden. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 18, 417).

Salicin löst sich in *Weingeist* nicht reichlicher als in Wasser. Braconnot. Es löst sich in *Essigsäure* und wird auch nach dem Verdunsten zur Trockne unverändert erhalten. Braconnot. Hopff. — Löst sich nicht in *Aether*. — Löst sich in kaltem, reichlicher in warmem *Kreosot*. Reichenbach. Nicht fällbar aus der wässrigen Lösung durch *Gallustinctur* oder *Leim*. Pelouze u. J. Gay-Lussac.

Helicin.



$$C^{26}H^{16}O^{14} = C^{14}H^{6}O^{4},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Piria. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 287; *Ann. Pharm.* 56, 64; *J. pr. Chem.* 36, 321.

Bildung. 1. Beim Behandeln von Salicin mit Salpetersäure (VII, 863 unten). — 2. Beim Kochen von Benzohelicin mit Magnesia. Piria (*Ann. Pharm.* 96, 380.)

Darstellung. Man lässt 1 Th. gepulvertes Salicin mit 10 Th. Salpetersäure von 20° B. übergossen im offenen Gefäss unter Um-

rühren so lange stehen, bis die nach etwa 24 Stunden entstandene gelbe, nach salicyliger Säure riechende Lösung durch Ausscheidung von Helicin wieder zum Krystallbrei erstarrt ist. Diesen befreit man von der Mutterlauge durch Pressen und Auswaschen mit kaltem Wasser, von Spuren gleichzeitig entstandener Anilotinsäure (VII, 864) durch Waschen mit Aether und krystallisirt aus kochendem Wasser um.

Eigenschaften. Das durch Erhitzen des krystallisirten auf 100° erhaltene wasserfreie Helicin schmilzt bei etwa 175° zur durchsichtigen, in Farbe und Consistenz dem Baumöl gleichenden Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. — Geruchlos. Schmeckt schwach bitter, dem Salicin ähnlich. Neutral.

Zersetzungen. 1. Wird Helicin im Oelbade längere Zeit im *Schmelzen* erhalten, so entwickelt sich Wasser und salicylige Säure, wobei der Rückstand schmelzbarer wird, endlich auch nach dem Erkalten nicht sogleich und beim Stehen zum gelben, undurchsichtigen Harz erstarrt. Dieses löst sich kaum in kochendem Wasser und Weingeist, verhält sich gegen Kalilauge noch wie Helicin und zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure theilweis unter Entwicklung von salicyliger Säure, der grössere Theil erscheint nach dem Erkalten als krystallisirtes Helicin wieder. — 2. Die Lösung des Helicins in *Salpetersäure* von 13 oder 20° B. über Nacht hingestellt, hält viel salicylige Säure gebildet. — 3. Wird durch *Brom* in Bromhelicin verwandelt. Wässriges und weingeistiges Helicin bilden mit *Chlor* α- und β-Chlorhelicin. — 4. *Vitriolöl* färbt Helicin orangegelb und löst es dann. — 5. Beim Kochen mit sehr *verdünnter Schwefelsäure* oder *Salzsäure* wird salicylige Säure entwickelt, während Traubenzucker gelöst bleibt. Ebenso wirken *Oxalsäure*, *Citronensäure* und *Tartersäure*, aber schwächer und unvollständig. — 6. Beim Erhitzen von Helicin mit *Kali-* oder *Natronlauge* färbt sich die Lösung gelb durch Bildung von salicyligsaurem Kali unter völliger Zersetzung des Helicins. Ebenso wirken *Baryt* und *Kalk*, schwächer *Ammoniak* und *kohlensaure Alkalien*. — 7. Wird durch wässriges *Emulsin* in salicylige Säure und Traubenzucker zerlegt. Destillirt man das Gemisch nach einigen Stunden, so wird alle salicylige Säure erhalten, die das Helicin zu liefern vermag, während die vom geronnenen Emulsin abfiltrirte Lösung den Zucker hält. $C^{26}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$. — 8. Das Gemisch von Helicin mit *Bierhefe* hält nach einigen Stunden salicylige Säure und lässt beim Schütteln Gas entweichen.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *Krystallisirtes Helicin.* Feine weisse Nadeln, zu Büscheln und strahligen Massen vereinigt. Verliert bei 100 bis 113° im Mittel 4,47 Proc. Wasser (Rechnung = 4,54 Proc.).

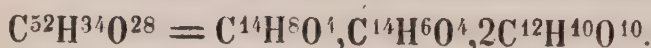
	Krystalle.		PIRIA. Mittel.
54 C	324	52,44	52,36
35 H	35	5,88	6,03
31 O	248	41,68	41,61
$2(C^{26}H^{16}O^{14}) + 3Aq.$	607	100,00	100,00

Krystallisirtes Helicin löst sich in 64 Th. *Wasser* von 8°, sehr leicht in kochendem Wasser.

Verbindet sich nicht mit *Basen*, doch vermehren Kali und Natron die Löslichkeit in Wasser. Die wässrige Lösung ist ohne Wirkung auf *salzsauren Baryt* und *Kalk*, auf *Zinksalze*, *salpetersaures* und *essigsaures Bleioxyd*, auf *Bleiessig*, *Anderthalb-Chloreisen*, *Kupferoxydsalze*, *Sublimat* und *salpetersaures Silberoxyd*.

Löst sich leichter in *Weingeist* als in Wasser, durchaus nicht in *Aether*.

Helicoïdin.



$$C^{52}H^{34}O^{28} = C^{14}H^{8}O^{4}, C^{14}H^{6}O^{4}, 2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

PIRIA. *Ann. Pharm.* 56, 69; *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 292.

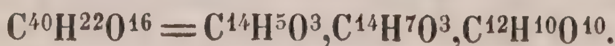
Wird durch Auflösen von Salicin in Salpetersäure von 12° B. (daher auch statt des Helicins, wenn man bei Darstellung desselben zu schwache Salpetersäure anwandte) gebildet und krystallisirt aus der Lösung nach einigen Tagen. — Dem Helicin ähnliche Nadeln, die durch Abwaschen mit kaltem und einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten werden.

	Krystalle.		PIRIA. Mittel.
52 C	312	52,26	52,33
37 H	37	6,19	6,30
31 O	248	41,55	41,37
$C^{52}H^{34}O^{28} + 3Aq.$	597	100,00	100,00

Helicoïdin ist als unvollständig oxydirtes Salicin zu betrachten, aber kein Gemenge von Salicin und Helicin, da ein solches mit Alkalien kein Saligenin erzeugt. PIRIA.

Wird durch *Emulsin* in Traubenzucker, salicylige Säure und Saligenin zerlegt. Destillirt man nach der Zersetzung, so geht salicylige Säure über, während aus dem eingedampften Rückstand Traubenzucker und Saligenin krystallisiren. — Wird durch *Alkalien* und *Säuren* in derselben Weise wie durch Emulsin zerlegt, im letzteren Falle wird statt des Saligenins Saliretin erhalten. — Verhält sich übrigens wie Helicin.

Populin.



$$C^{40}H^{22}O^{16} = C^{14}H^{5}O^{3}, C^{14}H^{7}O^{3}, C^{12}H^{10}O^{10}.$$

H. BRACONNOT. *Ann. Chim. Phys.* 44, 296; *Pogg.* 20, 47; *N. Tr.* 23, 2, 261; *Br. Arch.* 36, 226; *Schw.* 61, 197; *Repert.* 36, 280; *Berz. Jahresber.* 11, 286. — *J. Chim. méd.* 7, 21.

HERBERGER. *Repert.* 55, 214.

DE KONINCK. *Rev. scient.* 1, 332.

PIRIA. *Compt. rend.* 34, 138; *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 278; *Ann. Pharm.* 81, 245; *J. pr. Chem.* 55, 321; *Pharm. Centr.* 1852, 151; *Qu. J. Chem. Soc.* 5, 8. — *Cimento* 1, 198; Auszug *Ann. Pharm* 96, 375; *J. pr. Chem.* 67, 274; *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 366; *Lieb. Kopp* 1855, 688.

Benzoyl-Salicin. — 1831 von BRACONNOT entdeckt, besonders von PIRIA untersucht.

Vorkommen. In der Rinde und den Blättern von *Populus tremula*. BRACONNOT. Auch in der Rinde der Wurzel. VAN DE GHEJN. Ueber einen besonderen Stoff aus der Rinde von *Populus nigra* vergl. HERBERGER (*Repert.* 55, 218); über einen Stoff aus Pappelknospen unten.

Darstellung. 1. Man fällt das wässrige Decoct der Rinde mit Bleiessig, befreit das Filtrat mit Schwefelsäure von Blei, engt ein, kocht mit Thierkohle und lässt das Salicin herauskrystallisiren. Die Mutterlauge gibt mit kohlensaurem Kali einen weissen Niederschlag von Populin, den man aus kochendem Wasser umkrystallisirt. BRACONNOT. HERBERGER befreite die mit Bleiessig ausgefällte Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure von Blei, wo aus dem zum Syrup verdunsteten Filtrat das Populin zuerst herauskrystallisirte. — Aus dem Absud der Wurzelrinde krystallisirt nach dem Einengen Populin (auch ohne dass mit Bleiessig ausgefällt wurde). VAN DE GHEJN. — 2. Man kocht die Blätter von *Populus tremula* mit Wasser aus, fällt den Absud heiss mit Bleiessig, entzieht dem Niederschlage durch kochendes Wasser mit niedergerissenes Populin und verdunstet das Filtrat zum Syrup. Die angeschossene Krystallmasse wird zwischen Leinen gepresst, mit 60 Th. Wasser und etwas Thierkohle zum Sieden erhitzt und kochend filtrirt, wo beim Erkalten Populin krystallisirt. BRACONNOT.

Eigenschaften. Krystallisirtes Populin (vergl. unten) wird durch Erhitzen auf 100° wasserfrei erhalten. Schmilzt bei 180° zum farblosen Oel, das beim Erkalten glasartig erstarrt. PIRIA. Schmeckt süss. BRACONNOT. Molecularrotationsvermögen links, der Menge von Salicin entsprechend, welche bei seiner Zersetzung erhalten wird. BIOT u. PASTEUR (*Compt. rend.* 34, 606).

Zersetzungen. 1. Geschmolzenes Populin entwickelt beim *Erhitzen* über 180° stechende Dämpfe, die sich zu Nadeln verdichten, und bräunt sich bei 220°, aber wird nach dem Auflösen in wässrigem Weingeist unverändert erhalten. PIRIA. Es bläht sich bei der trocknen Destillation auf und liefert brenzliches Oel, aus dem beim Erkalten Benzoesäure krystallisirt. BRACONNOT. — 2. *Verbrennt* mit Flamme und gewürzhaftem Harzgeruch. BRACONNOT. — 3. Entwickelt beim Erhitzen mit Schwefelsäure und *zweifach-chromsaurem Kali* reichliche Mengen salicyliger Säure. PIRIA. — 4. Wird durch Auflösen in *Salpetersäure* von 1,30 spec. Gew. in Benzohelicin verwandelt, das nach einigem Stehen krystallisirt. Dabei färbt sich die Lösung durch Untersalpetersäure gelb. $C^{40}H^{22}O^{16} + 2O = C^{40}H^{20}O^{16} + 2HO$. Hierbei wird das Saligenin des Populins zu salicyliger Säure. PIRIA. Schwache Salpetersäure wirkt erst beim Kochen auf Populin, aus der gelben Lösung salicylige Säure entwickelnd, gewöhnliche Salpetersäure erzeugt unter lebhafter Einwirkung gelbliche Krystalle, wohl von Pikrinsäure, Nitrobenzoesäure und Oxalsäure. PIRIA. BRACONNOT erhielt nur Pikrinsäure, KONINCK diese und Oxalsäure. — 5. Mit *Vitriolöl* bildet Populin dunkelrothe Lösung, aus der Wasser ein rothes Pulver (BRCONNOT's Rutilin) (VII, 862) fällt, das sich nach Entfernung der Schwefelsäure in Wasser mit rother Farbe löst und

durch Säuren wieder gefällt wird. BRACONNOT. Heisses Vitriolöl verkohlt Populin. KONINCK.

Beim Kochen mit verdünnten *Säuren* wird Populin in Saliretin (VI, 178), Benzoesäure und Traubenzucker zerlegt. $C^{40}H^{22}O^{16} + 4HO = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Das Saliretin ist durch weitere Einwirkung der Säure auf zuerst entstandenes Saligenin (VI, 179) gebildet. PIRIA. Concentr. Phosphorsäure bildet schon in der Kälte Saliretin. BRACONNOT. Die Bildung von Traubenzucker wurde zuerst von DE KONINCK bemerkt.

6. Erhitzt man Populin mit weingeistigem *Ammoniak* im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so werden Salicin, Benzamid und Benzvinester gebildet. Ammoniakgas verändert Populin bei 150° nicht. PIRIA. — 7. Beim Erhitzen mit *Kalihydrat* entsteht kleesaures Kali. BRACONNOT. — 8. Beim Kochen von Populin mit *Baryt-* oder *Kalkhydrat* entstehen benzoesaures Salz und Salicin. $C^{40}H^{22}O^{16} + 2HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{26}H^{18}O^{14}$. 100 Th. krystall. Populin gaben 28,9 Th. Benzoesäure (Rechnung 28,64 Th.). PIRIA. — 9. Zerlegt sich bei längerer Berührung mit Wasser, faulem *Kässtoff* und kohlensaurem Kalk unter Bildung von Saligenin, milchsaurem und benzoesaurem Kalk. PIRIA.

Wird nicht verändert durch *Chlor*, *Iod*, durch Kochen mit *Phosphor* und Wasser, BRACONNOT, nicht durch *Emulsin*. PIRIA.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* A. *Krystallisirtes Populin.* — Weisse, seidenglänzende, sehr leichte Nadeln, BRACONNOT, dem Stärkmehl oder der Magnesia ähnlich. PIRIA. Verfilzte Nadeln, die zuweilen breiter werden und als Blättchen erscheinen, aber stets in eine nadelförmige Spitze auslaufen. BIOT u. PASTEUR. Verliert beim Erhitzen auf 35 bis 40° Wasser, das vollständig unter 100° entweicht, im Ganzen 8,43 Proc. PIRIA (4 At. = 8,45 Proc.). KONINCK beschreibt 3seitige Blättchen, die beim Trocknen 5,43 Proc. Wasser verlieren.

			PIRIA.
	Krystallisirt.		Mittel.
40 C	240	56,34	56,44
26 H	26	6,10	6,27
20 O	160	37,56	37,29
$C^{40}H^{22}O^{16},4HO$	426	100,00	100,00

B. *Wässrige Lösung.* — Krystallisirtes Populin löst sich in etwa 2000 Th. kaltem Wasser, BRACONNOT, in 1896 Th. von 9°, PIRIA, und in 70 Th. kochendem. BRACONNOT. Die kalte Lösung scheidet beim Sättigen mit Kochsalz Populin ab, die kochend gesättigte beim Erkalten.

Löst sich leicht und ohne Zersetzung in kalten nicht zu concentrirten *Säuren* und wird durch Wasser theilweis, völlig durch Alkalien gefällt. BRACONNOT. KONINCK. Löst sich nach KONINCK auch in wässrigen *Alkalien*, durch Säuren fällbar.

Wässriges Populin fällt kein *Metallsalz*. BRACONNOT. Es krystallisirt aus den Lösungen in wässrigen Metallsalzen unverändert, aber lässt sich mit *Bleioxyd* zur weissen, kaum in Wasser löslichen Substanz verbinden. KONINCK.

Löst sich leicht in kalter conc. *Essigsäure*, daraus zum Theil durch Wasser, vollständig durch Alkalien fällbar. BRACONNOT. Löst

sich bei 14 bis 15° in 100 Th. absolutem *Weingeist*, BIOT u. PASTEUR, in kochendem Weingeist reichlicher als in kochendem Wasser, kaum in *Aether*.

Anhang zu Populin.

Besonderer Körper aus Pappelknospen.

W. HALLWACHS. *Ann. Pharm.* 101, 372; Ausz. *J. pr. Chem.* 71, 117; *Chem. Centr.* 1857, 401.

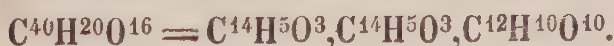
Man kocht zerstossene Knospen von *Populus nigra* oder *dilatata* mit Kalkwasser aus, colirt, engt auf ein Drittel ein, übersättigt stark mit Salzsäure und lässt 24 Stunden stehen. Die abgeschiedene gelbbraune Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser umkrystallisirt und in kochendem Wasser gelöst mit Bleizucker niedergeschlagen. Man zerlegt das gewaschene Bleisalz unter Wasser mit Hydrothion, erhitzt zum Sieden, filtrirt und reinigt die beim Erkalten ausgeschiedenen Blättchen durch Umkrystallisiren aus Aether oder Wasser.

Weisse, atlasglänzende Blättchen. Geschmacklos. Von schwachem Geruch. Schmilzt bei 180°. Reagirt stark sauer. — Hält im Mittel 62,50 Proc. C, 5,87 H und 31,63 O.

Zersetzt sich beim *Erhitzen* auf mehr als 200° unter Verbreitung gewürzhafter Dämpfe. — Löst sich in *Vitriolöl* mit strohgelber Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure dunkelkermesinroth wird. — Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter *Salzsäure* oder *Barytwasser* unter Bildung von Zucker. — Wird durch *Salpetersäure* zu Pikrinsäure. — Wird durch conc. wässriges *Chlorzink* in der Hitze violettroth gefärbt.

Löst sich bei 22° in 1998 Th. kaltem, leicht in kochendem *Wasser*. — Löst sich leicht in wässrigen *Alkalien*, leicht in heissem *Weingeist* und in 44 Th. *Aether* von 22°.

Benzohelicin.



$$C^{40}H^{20}O^{16} = C^{14}H^{5}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

PIRIA. *Ann. Pharm.* 81, 246; 96, 379.

Bildung. VII, 869.

Man übergiesst Populin mit 10 bis 12 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gew., wo sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten gelb färbt, alles Populin aufnimmt und bald darauf Krystalle von Benzohelicin absetzt. Von diesem wird durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser noch mehr erhalten. Reinigung durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser. Vergl. unten.

Eigenschaften. Seidenartige, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die beim Erhitzen kein Wasser verlieren.

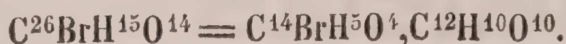
			PIRIA. Mittel.
40 C	240	61,86	61,80
20 H	20	5,15	5,23
16 O	128	32,99	32,97
$C^{40}H^{20}O^{16}$	388	100,00	100,00

Verhält sich zu Helicin (VII, 866) wie Populin zu Salicin.

Zersetzungen. 1. Die gelbe Lösung von Benzohelicin in *Vitriolöl* entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser und entwickelt Geruch nach salicyliger Säure. Ebenso wird beim Kochen von Benzohelicin mit *Salzsäure* salicylige Säure verflüchtigt und beim Erkalten krystallisirende Benzoesäure erhalten. Hierbei zerfällt Benzohelicin in Benzoesäure, salicylige Säure und Traubenzucker nach der Gleichung: $C^{40}H^{20}O^{16} + 4HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$. — 2. Die Lösung in *Aetzalkalien* färbt sich beim Kochen goldgelb, scheidet auf Zusatz von Säuren salicylige Säure und Benzoesäure aus und hält Traubenzucker gelöst. — 3. Beim Kochen von Benzohelicin und *Magnesia* (oder anderen Basen, die nicht auf Helicin einwirken) wird benzoesaure Magnesia und Helicin (VII, 866) erhalten. — 4. Wird durch *Emulsin* nicht verändert.

Benzohelicin löst sich in kochendem *Wasser*. Krystallisiren die ersten Tropfen einer siedendheiss filtrirten Lösung beim Erkalten, so pflanzt sich die Krystallisation durch die ganze Masse fort, aber beim Wiedererwärmen liefert die ruhig und langsam erkaltende Lösung keine Krystalle, sondern gesteht zur kleisterartigen Gallerte.

Bromhelicin.



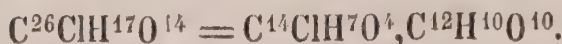
$$C^{26}BrH^{15}O^{14} = C^{14}BrH^{5}O^{4},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

PIRIA. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 298; *Ann. Pharm.* 56, 72.

Wird wie Chlorhelicin (VII, 873) dargestellt, aber stets als wasserhaltige Gallerte erhalten, die zum schmutzigweissen amorphen Pulver austrocknet, das bei 100° 2 At. Wasser verliert.

	Gewässert.		PIRIA.
26 C	156	40,94	41,12
Br	80	20,99	20,71
17 H	17	4,46	4.57
16 O	128	33,61	33,60
$C^{26}BrH^{15}O^{14} + 2Aq.$	381	100,00	100,00

Chlorsalicin.



$$C^{26}ClH^{17}O^{14} = C^{14}ClH^{7}O^{4},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

PIRIA. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 275; *Ann. Pharm.* 56, 52; *J. pr. Chem.* 36, 321.

Bildung. VII, 861.

Darstellung. Man leitet Chlorgas durch einen Brei von 1 Th. feingepulvertem Salicin und 4 Th. Wasser, bis sich alles gelöst hat und hierauf ein starker krystallischer perlglänzender Niederschlag entsteht. Das ausgeschiedene Chlorsalicin wird zwischen Leinen gepresst, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier getrocknet, durch Schütteln mit Aether von wenig anhängendem Harz befreit und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das krystallisirte Chlorsalicin wird durch Erhitzen auf 100 bis 110° wasserfrei erhalten und schmilzt bei höherer Temperatur zur farblosen Flüssigkeit. — Geruchlos. Schmeckt bitter, wie Salicin.

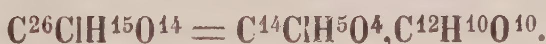
Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* über seinen Schmelzpunct viel Salzsäure und lässt Kohle. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit röthlicher Farbe. — 3. Wird durch heisse *verdünnte Säuren* völlig in Traubenzucker und einen gelben harzartigen Niederschlag, wohl Chlorsaliretin, zerlegt. — 4. Seine wässrige Lösung zerfällt mit *Emulsin* rasch in Traubenzucker und Chlorsaligenin (VI, 227). $C^{26}ClH^{17}O^{14} + 2HO = C^{14}ClH^{7}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$.

Verbindungen. *Mit Wasser.* — *Krystallisirtes Chlorsalicin.* Lange, seidenglänzende, sehr leichte Nadeln, die bei 100 bis 110° 10,14 Proc. Wasser (Rechnung 4 At. = 10,10 Proc. HO) verlieren.

	Krystalle.		Piria. Mittel.
26 C	156	43,76	43,56
Cl	35,5	9,96	9,96
21 H	21	5,89	6,14
18 O	144	40,39	40,34
$C^{26}ClH^{17}O^{14} + 4Aq.$	356,5	100,00	100,00

Chlorsalicin löst sich in *Wasser* und *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Chlorhelicin.



$$C^{26}ClH^{15}O^{14} = C^{14}ClH^{5}O^{4},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Piria. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 295; *Ann. Pharm.* 56, 72.

Wird in 2 verschiedenen Modificationen, als α- und β-Chlorhelicin erhalten.

α-Chlorhelicin. — Man schüttelt ein Gemenge von Wasser und Helicin in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche, so lange noch Chlorgas unter Bildung von Salzsäure verschluckt wird. Das Helicin quillt zur durchsichtigen Gallerte auf, die man zwischen Leinen presst, mit kaltem Wasser wäscht und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Lösung setzt beim Erkalten entweder kleine Nadeln von einfachgewässertem α-Chlorhelicin ab, oder erstarrt zur amorphen, kleisterartigen Gallerte, die mehr Wasser als die Nadeln enthält.

Die Nadeln werden durch Erhitzen auf 120 bis 130° in wasserfreies α-Chlorhelicin verwandelt. — Geruchlos. Schmeckt bitter.

	Bei 120 bis 130°.		Piria.
26 C	156	48,98	49,02
Cl	35,5	11,14	11,02
15 H	15	4,72	4,90
14 O	112	35,16	35,06
$C^{26}ClH^{15}O^{14}$	318,5	100,00	100,00

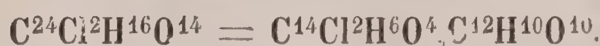
Beim *Erhitzen* von α-Chlorhelicin entweicht Dampf von chlorsalicyliger Säure (VI, 227). Dieselbe Säure wird neben Traubenzucker oder dessen Zersetzungsproducten beim Erhitzen mit verdünnten *Säuren*, *Alkalien* oder bei Einwirkung von *Emulsin* erhalten. $C^{26}ClH^{15}O^{14} + 2HO = C^{14}ClH^{5}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$.

Krystallisirtes α-Chlorhelicin hält 3 Proc. *Wasser*, die beim Erhitzen entweichen, wohl desshalb etwas mehr als 1 At. (Rechnung 2,76 Proc. HO), weil etwas gallertartiges α-Chlorhelicin beigemengt war. PIRIA.

Löst sich kaum in kaltem, leicht in heissem *Wasser* und *Weingeist*.

β-Chlorhelicin. — Leitet man Chlorgas durch weingeistiges Helicin, so erhitzt sich die Flüssigkeit und setzt weisses stärkmehlartiges Pulver ab, von dem beim Erkalten noch mehr erhalten wird. Dieses hält im Mittel 48,74 Proc. C, 5,04 H, 11,46 Cl und 34,76 O, wie α-Chlorhelicin, aber löst sich nicht in Wasser, kaum in kochendem Weingeist und liefert beim Behandeln mit Säuren, Alkalien oder Emulsin weder Zucker noch chlorsalicylige Säure.

Bichlorsalicin.



$$C^{24}Cl^{2}H^{16}O^{14} = C^{14}Cl^{2}H^{6}O^{4}, C^{12}H^{10}O^{10}.$$

PIRIA. *Ann. Pharm.* 56, 55.

Darstellung. Man vertheilt gepulvertes Chlorsalicin in Wasser und leitet Chlor durch, oder lässt Chlorgas längere Zeit auf (in Wasser vertheiltes) Salicin wirken. Reinigung durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser.

Durch Trocknen bei 100° werden die Krystalle in wasserfreies Bichlorsalicin verwandelt, das bei stärkerer Hitze zur durchsichtigen, beim Erkalten glasartig erstarrenden Masse schmilzt. — Geruchlos. Schmeckt bitterlich. Neutral.

Zersetzungen. 1. Entwickelt bei stärkerem *Erhitzen* entzündliche Dämpfe und lässt Kohle. Bei der trocknen Destillation werden ein schweres Oel und eine saure Flüssigkeit erhalten, welche an Aether chlorsalicylige Säure abgibt. Letztere ist durch Zerlegung von Bichlorsaligenin gebildet. $C^{14}Cl^{2}H^{6}O^{4} = C^{14}ClH^{5}O^{4} + HCl$. PIRIA. — 2. Leitet man durch in Wasser vertheiltes Bichlorsalicin *Chlorgas*, so wird erst beim Erhitzen Bichlorsalicin gelöst, dann ein rothes Harz gefällt. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen von Bichlorsalicin mit verdünnten Säuren neben Traubenzucker und scheint Bichlorsaliretin zu sein. — 3. Löst sich in *Vitriolöl* ohne Färbung. — 4. Bildet nach einiger Berührung mit wässrigem *Emulsin* Traubenzucker und Bichlorsaligenin (VI, 230), welches indess nur so lange entsteht, als die Flüssigkeit davon aufnehmen kann und seiner Schwerlöslichkeit wegen nur in kleiner Menge. $C^{26}Cl^{2}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{14}Cl^{2}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$.

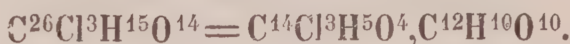
Verbindungen. Mit Wasser. — Krystallisirtes Bichlorsalicin. Schneeweisse, seidenglänzende, lange Nadeln, die bei 100° 4,95 bis 5,04 Proc. Wasser (2 At. = 4,84 HO) verlieren.

Krystalle.			PIRIA. Mittel.
26 C	156	41,82	41,65
2 Cl	71	19,03	18,95
18 H	18	4,82	5,10
16 O	128	34,33	34,30
$C^{26}Cl^{2}H^{16}O^{14} + 2Aq.$	373	100,00	100,00

Krystallisirtes Bichlorsalicin löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem *Wasser*. Es löst sich leichter in *alkalischem* Wasser und wird durch Säuren unverändert gefällt. Die wässrige Lösung wirkt nicht auf *Metallsalze*, namentlich nicht auf *Anderthalb-Chloreisen*.

Löst sich in *Weingeist*, kaum in *Aether*.

Perchlorsalicin.



$$C^{26}Cl^{3}H^{15}O^{14} = C^{14}Cl^{3}H^{5}O^{4}, C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Piria. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 281; *Ann. Pharm.* 56, 58.

Darstellung. Man vertheilt Bichlorsalicin in Wasser, das auf 80° erwärmt erhalten wird, legt, um die zersetzende Wirkung der Salzsäure zu verhindern, Stücke von Marmor ein und leitet Chlorgas ein, wo unreines Perchlorsalicin als gelbes Krystallpulver niederfällt. Dieses wird durch Schütteln mit Aether gewaschen und aus heissem wässrigen Weingeist umkrystallisirt.

Die kleinen gelblichen Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren vielleicht farblos erhalten werden können, werden bei 100° wasserfrei und schmelzen bei stärkerer Hitze. — Geruchlos. Schmeckt etwas bitter.

Zersetzungen. Zersetzt sich in starker *Hitze*. — Liefert mit verdünnten *Säuren* ein Harz, wohl Perchlorsaliretin. — Unter Wasser mit *Emulsinlösung* in Berührung, liefert es nach einiger Zeit eine Flüssigkeit, die Eisenoxydsalze blau färbt, doch wird nur sehr wenig Perchlorsaligenin in Freiheit gesetzt.

Verbindungen. Mit Wasser. — *Krystallisirtes Perchlorsalicin* (vergl. oben.) verliert bei 100° im Luftstrom 4,48 Proc. Wasser (2 At. = 4,42 Proc. HO).

	Krystalle.		Piria. Mittel.
26 C	156	38,87	38,15
3 Cl	105,5	25,46	26,00
17 H	17	4,18	4,36
16 O	128	31,49	31,49
$C^{26}Cl^{3}H^{15}O^{14} + 2Aq.$	406,5	100,00	100,00

Löst sich fast gar nicht in kaltem und sehr wenig in kochendem *Wasser*, besser in schwachem *Weingeist*.

Verbindung von Bichlorsalicin mit Perchlorsalicin.



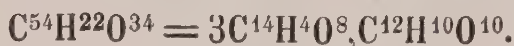
$$C^{52}Cl^{5}H^{31}O^{28} = C^{26}Cl^{2}H^{16}O^{14}, C^{26}Cl^{3}H^{15}O^{14}.$$

Piria. *Ann. Chim. Phys.* 69, 323. — *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 283.

Wurde früher von Piria durch anhaltendes Einleiten von Chlorgas zu in Wasser vertheiltem Salicin als gelbe, perlglänzende krystallische Masse (im unreinen Zustande) erhalten und wird später von ihm als Gemenge oder Verbindung obiger Körper betrachtet.

			Piria. Mittel.
52 C	312	40,81	42,08
5 Cl	177,5	23,22	22,97
31 H	31	4,05	4,31
28 O	244	31,92	30,64
$C^{52}Cl^{5}H^{31}O^{28}$	764,5	100,00	100,00

Gallengerbsäure oder Gerbsäure.



$$C^{54}H^{22}O^{34} = 3C^{14}H^{4}O^{8},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Deyeux. *J. Phys.* 42, 401.
Seguin. *J. des Arts et Manuf.* 2, 66 und 3, 71; *Ann. Chim.* 20, 15.
Bartholdi. *Scher. J.* 8, 294.
Vauquelin. *Ann. Chim.* 46, 321.
Karsten. *Scher. J.* 7, 472.
Cadet. *Ann. Chim. Phys.* 4, 405; *N. Tr.* 3, 1, 480.
H. Davy. *A. Gehl.* 4, 343.
Sertürner. *Schw.* 4, 410.
Berzelius. *Ann. Chim.* 94, 318. — *Scher. Ann.* 1, 421; *Pogg.* 10, 257. — *Lehrbuch.* 3. Aufl. 6, 213.
Giese. *Scher. Ann.* 1, 459.
A. Vogel. *Taschenb.* 1820, 74.
C. G. Gmelin. *Taschenb.* 1820, 100.
Pelletier u. Caventou. *Ann. Chim. Phys.* 15, 337.
Pfaff. *Schw.* 52, 324.
Geiger. *Mag. Pharm.* 25, 1, 99. — 25, 3, 91.
Pelouze. *J. Chim. méd.* 10, 257; *Pogg.* 38, 29; *Ann. Chim. Phys.* 54, 337; *Ann. Pharm.* 10, 145; *J. pr. Chem.* 2, 301. — *Ann. Pharm.* 10, 210; *J. pr. Chem.* 2, 320. — *Ann. Chim. Phys.* 56, 303.
Büchner. *Repert.* 46, 316.
Liebig. *Ann Pharm.* 10, 172; *J. pr. Chem.* 2, 321. — *Ann. Pharm.* 26, 128 und 162. — 39, 97.
Guibourt. *Rev. scient.* 13, 32; Ausz. *Ann. Pharm.* 48, 359.
Robiquet. *Ann. Chim. Phys.* 64, 385; *J. Chim. méd.* 13, 209; *Ann. Pharm.* 25, 151; *J. pr. Chem.* 11, 481.
Wackenroder. *N. Br. Arch.* 27, 217 und 28, 38.
Stenhouse. *Phil. Mag. J.* 22, 417; Ausz. *Ann. Pharm.* 45, 1. — *Phil. Mag. J.* 23, 331.
Ph. Büchner. *Ann. Pharm.* 53, 357.
Wittstein. *Repert.* 95, 289 und 96, 215. — *Pharm. Viertelj.* 2, 72.
Wetherill. *N. J. Pharm.* 12, 107; *J. pr. Chem.* 42, 247; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 749.
Mulder. *Scheik. Onderz.* 4, 639; Ausz. *J. pr. Chem.* 48, 90.
Strecker. *Ann. Pharm.* 81, 248; *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 102; Ausz. *Pharm. Centr.* 1852, 427. — *Ann. Pharm.* 90, 328; Ausz. *J. pr. Chem.* 62, 434; *Pharm. Centr.* 1854, 753; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 231; *Phil. Mag.* (4) 8, 157.
A. u. W. Knop. *J. pr. Chem.* 56, 327; *Pharm. Centr.* 1852, 417; Ausz. *Ann. Pharm.* 84, 283.
E. Robiquet. *N. J. Pharm.* 23, 241; Ausz. *Compt. rend.* 35, 19; *J. pr. Chem.* 57, 127. — *N. J. Pharm.* 26, 29; *J. pr. Chem.* 62, 419.
W. Knop. *Pharm. Centr.* 1854, 855; 1855, 657 und 737; 1856, 513; 1857, 370; 1860, 278.
Rochleder u. Kawalier. *Wien. Acad. Ber.* 29, 28; 30, 159; *J. pr. Chem.* 74, 28 und 399; *Chem. Centr.* 1858, 579; *Chem. Gaz.* 1858, 421.

Gerbstoff. Gerbendes Princip. Lohestoff. Tannin. Acide tannique. Eichengerbsäure. Berzelius. — Von Deyeux, genauer von Seguin als eigenthümlich unterschieden, von Berzelius zuerst rein oder fast rein dargestellt, von Strecker als Glucosid (VII, 775) erkannt.

Vorkommen. In den türkischen Galläpfeln (VIII, 77), den Knoppern und den chinesischen Galläpfeln [den durch den Stich einer Chermesart hervorgebrachten Auswüchsen der Zweige von *Rhus semialata* oder *chinensis*, Schenk (*N. Repert.* 5, 26 und 346)].

Viele andere Pflanzen und Pflanzentheile enthalten schwach sauer reagirende, herbe, aber nicht sauer schmeckende, meistens amorphe Stoffe, die Leim und Eiweiss aus ihren Lösungen fällen, und sich mit thierischer Haut zu einer der Fäulniss widerstehenden Masse, zu Leder vereinigen, wobei die Haut gegerbt wird. Diese Stoffe, die Gerbsäuren, wurden anfänglich für einerlei mit der Gallengerbsäure, oder von ihr nur durch Beimengung fremder Körper verschieden gehalten; die 3. Auflage dieses Handbuchs unterschied nach dem Verhalten gegen Eisenoxydsalze eisenbläuenden und eisengrünenden Gerbstoff (vergl. unten), eine Eintheilung, die an Bedeutung verloren hat, seit das Vorkommen vieler verschiedener Gerbsäuren in der Natur erwiesen ist. Es sind die etwas genauer untersuchten dieser Stoffe im Anhange zur Gallengerbsäure einzeln abgehandelt, da ihre nicht mit Sicherheit festgestellten Formeln ein Einreihen ins System unzweckmässig erscheinen lassen. Auch gestatten die vorliegenden Untersuchungen nicht, diejenigen dieser Säuren mit Sicherheit auszusondern, die etwa der Gallussäure oder der Ellagsäure (also den Spaltungsproducten der Gallengerbsäure) entsprechen möchten. Kr

Ueber die Zulässigkeit der Unterscheidung von *eisenbläuendem* und *eisengrünendem* Gerbstoff sind verschiedene Ansichten bekannt geworden, wobei indess die Bezeichnungen als für zwei Gruppen von Körpern geltend verstanden werden. Fügt man nach Geiger zu einem, durch irgend eine Art von eisengrünendem Gerbstoff gegrünten Eisenoxydsalze allmählich Wasser, das wenig Alkalien enthält, so geht die grüne Färbung in violettschwarz über, wie sie der eisenbläuende Gerbstoff hervorzubringen pflegt. Säurezusatz stellt dann die grüne Farbe wieder her. — Hiernach könnte man den Unterschied beider Gruppen darin suchen, dass der eisenbläuende Gerbstoff minder reich an freier Säure sei, dennoch röthet derselbe stärker Lackmus. Er scheint mehr Gallussäure zu enthalten (liefern zu können?), aber Zusatz von Gallussäure verwandelt eisengrünenden Gerbstoff nicht in eisenbläuenden. Gmelin. — Die blaue oder grüne Reaction ist kein unbedingt zuverlässiges Kennzeichen der Art der Gerbsäure, da Basen die Eisenoxydverbindungen blau, Säuren die blauen grün färben. Mit essigsaurem Eisenoxyd geben die eisengrünenden Säuren eine blaue Verbindung, ihre mit anderen Eisenoxydsalzen erzeugte grüne Verbindung wird auch durch einen getroffenen Zusatz von neutralem oder basisch-essigsaurem Bleioxyd und selbst durch viel Leim blau. Eine Verbindung der eisengrünenden Gerbsäure mit Bleioxyd wird durch schwefelsaures Eisenoxyd blau; eine eisengrünende Gerbsäure wird mit Wasser und Eisenfeilspänen in Berührung an der Luft nach längerer Zeit blau. Cavallius (*Berz. Jahresb.* 1841, 274). Aber die so mit eisengrünenden Gerbsäuren erhaltenen Farben gleichen durchaus nicht den durch eisenbläuende erzeugten und beide lassen sich nicht in einander überführen. So färbt sich (durch Ausziehen von viel Katechu mit wenig Wasser erhaltene) Katechugerbsäure (vergl. unten) mit Eisenfeile in einigen Tagen schmutzig graulich, nicht schwarzblau, der Niederschlag färbt sich mit wenig Essigsäure nicht grün, sondern löst sich auf Zusatz von mehr Essigsäure und wird auf Zusatz von Ammoniak purpurgrau gefällt. Auch vermögen die eisengrünenden Gerbsäuren des Katechu, Kino, der Erlen-, Lärchen- und Birkenrinde, sowie der Tormentillwurzel keine gute Tinte zu geben. Pyrogallussäure wird durch trockne Destillation des Extracts von eisengrünenden Pflanzentheilen nur dann erhalten, wenn sie Gallussäure fertig gebildet halten. Stenhouse. Hierdurch wäre auch Hennig's Ansicht (*N. Br. Arch.* 73, 150)

widerlegt, der beide Gruppen für nicht wesentlich verschieden vom Gallengerbstoff und als in reinem Zustande damit übereinstimmend betrachtet.

Alle eisengrünenden Gerbsäuren (so die aus Kino, Tormentill- und Bistortawurzeln liefern bei der trockenen Destillation Brenzkatechin (V, 785), während die eisenbläuenden Pyrogallsäure (V, 800) liefern. Manche Pflanzen enthalten zugleich eisenbläuenden und eisengrünenden Gerbstoff; aus diesen wird durch gebrochenes Fällen mit Bleizucker zuerst eisenbläuender und erst später eisengrünender niedergeschlagen. So verhalten sich Tormentill- und Bistortawurzel, welche beide einen wässrigen Auszug liefern, der Eisenoxydsalze bläut, nach unvollständigem Ausfällen mit Bleizucker aber grünt. Eissfeldt (*Ann. Pharm.* 92, 109). Uloth (*Ann. Pharm.* 111, 215).

Gerbsäuren finden sich vorzüglich in ausdauernden Pflanzen, jedoch auch in ein- und zweijährigen. Wahlenberg. Pettenkoffer (*N. Repert.* 3, 74) fand in den perennirenden Pflanzen *Solanum tuberosum* und *Potentilla Tormentilla* Gerbsäure, nicht aber in den jährigen Arten *Solanum tuberosum* und *Potentilla anserina*. — Sie finden sich in den ausdauernden Wurzeln einjähriger Kräuter, in der Rinde der meisten Baumstämme und in den jungen Zweigen von Sträuchern und holzigen Pflanzen. Der innere, weisse, dem Splint am nächsten liegende Theil der Rinde hält die Gerbsäure am reinsten, während der mittlere mehr Extractivstoff, die Oberhaut meistens keins von beiden enthält; jüngere Rinden halten mehr Gerbsäuren, als alte, in welchen sie grösstentheils in braune Extractivstoffe verwandelt sind. Davy. Auch in den Schalen von Früchten und Samen und in unreifen Früchten finden sich Gerbsäuren, seltener in Blättern, besonders selten in Blumenblättern. Sie finden sich nach Wahlenberg nie im Innern des Samens, nie in giftigen oder solchen Pflanzen, die Federharz oder milchigen Saft enthalten.

Eisenbläuende Gerbsäuren enthalten Blätter, Rinde u. a. Th. der Eichen, Pappel, Birke, Haselnuss u. a. Bäume; Blätter von *Arbutus Uva ursi* und *Unedo*, *Lythrum Salicaria*, Stengel von *Ribes rubrum*, Rinde von *Cornus mascula* und viele andere Pflanzen und Pflanzentheile. — *Eisengrünende Gerbsäuren* finden sich in Katechu, Chinarinden, Tannen und Fichten, der Wurzel von *Crameria triandra*, *Rheum Rhaponticum*, der Tormentillwurzel und vielen anderen Pflanzen.

Die Gerbsäure des *Sumachs* kommt mit der Gallengerbsäure überein oder ist ihr sehr ähnlich. Sie liefert bei der trocknen Destillation Pyrogallsäure, bei der Zerlegung mit Schwefelsäure Gallussäure. Stenhouse. — Schwarzer *Thee* hält wenig Boheasäure (VI, 375) und viel Gallengerbsäure. Beim Fällen mit Bleizucker wird ein Salz erhalten, dessen organische Substanz 50,40 Proc. C, 4,20 H und 45,40 O hält, der Zusammensetzung des gallengerbsauren Bleioxyds entsprechend. Beim Fällen mit überschüssigem kochenden wässrigen Bleizucker hält der Niederschlag 64,49 Proc. Bleioxyd. Rochleder (*Ann. Pharm.* 63, 202). Das wässrige Extract von schwarzem oder grünem Thee liefert bei der trocknen Destillation Pyrogallsäure, wegen Gehalt des Thees an Gallussäure. Aus dem Infusum des Thees fällt $^1/_2$ Maass Vitriolöl einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich viel leichter als der aus Gallengerbsäure in Wasser löst und bei der trocknen Destillation keine Pyrogallsäure liefert. Er scheidet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Gallussäure, sondern eine braune, in kochendem Wasser wenig lösliche Substanz ab und ist demnach vom Gallengerbstoff durchaus verschieden. Stenhouse. Vergl. über die Gerbsäure des Thees auch Mulder (*Pogg.* 43, 635). — Die Gerbsäuren des *Kino's* und der *Tormentillwurzel* stimmen im reinen Zustande mit der Gallengerbsäure überein, nur im unreinen fällen sie Eisenchlorid grün oder grau, im reinen blauschwarz. Hennig. Vergl. bei Kinogerbsäure. — Die Gerbsäure der *Eichenrinde* betrachtet Berzelius (*Lehrbuch* 3. Aufl. 6, 213) als übereinstimmend mit der Gallengerbsäure. Nach Stenhouse liefert sie weder Gallussäure, noch Pyrogallsäure, der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Niederschlag ist rothbraun und kaum in Wasser löslich.

Mirobalanen, Valonia, Dividivi, die Frucht von *Anacardium longifolium*, Bistortawurzel, Granatrinde und die Rinde von Birken, Erlen oder Lärchenbäumen halten von der Gallengerbsäure verschiedene Gerbsäuren. STENHOUSE.

Türkische Galläpfel halten 65 Proc. Gerbsäure, GUIBOURT, 72 Proc. MOHR, 55 bis 60 BUCHNER; chinesische halten 69 Proc., BLEY, STEIN, Bassorah-Galläpfel 26 Proc. BLEY (*N. Br. Arch.* 75, 138).

Darstellung. 1. Man übergiesst in einem zur Hälfte damit gefüllten Verdrängungsapparate fein gepulverte Galläpfel mit käuflichem, wasser- und weingeisthaltigem Aether. Die ablaufende Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, eine untere schwere, syrupdicke, bernsteingelbe Lösung von Gerbsäure in Wasser und Aether, und eine obere dünnflüssige Schicht, die Aether, Wasser, Gallussäure und wenig Gerbsäure hält. Man giesst Aether in den Verdrängungsapparat, so lange die untere Schicht noch zunimmt, entfernt die obere Schicht, wäscht die untere wiederholt mit Aether und trocknet sie im Vacuum oder durch Erwärmen. So werden 35 bis 40 Proc. der Gallen an Gerbsäure erhalten. PELOUZE. Vortheilhafter rührt man Galläpfelpulver mit käuflichem Aether zum Teig an, lässt maceriren, presst durch Leinwand und erschöpft die Galläpfel durch wiederholte Behandlung, wo bis 60 Proc. Gerbsäure erhalten werden. LECONNET (*J. Pharm.* 22, 149; *Ann. Pharm.* 18, 179). DOMINÉ (*N. J. Pharm.* 5, 231). Letzterer stellt bei Anwendung käuflichen Aethers von 56° Baumé das Galläpfelpulver zuvor 4 Tage in den Keller, damit es Feuchtigkeit anziehe — Die so erhaltene Gerbsäure ist etwas weniger rein als die durch Verdrängung erhaltene. BERAL. MOHR.

2. Man übergiesst im Verdrängungsapparat 100 Th. Galläpfelpulver mit einer Mischung von 300 Th. Aether, 15 Th. Weingeist von 90 Proc. und 5 Th. Wasser (oder 20 Th. Weingeist von 69 Proc.), zieht, nachdem alles Flüssige abgelaufen, noch 2 Mal mit derselben Mischung, dann 3 Mal mit reinem Aether aus, schüttelt alle Auszüge durcheinander und lässt sie 8 Tage absitzen. Die obere der beiden gebildeten Schichten decanthirt man vom unterstehenden Syrup, verdunstet letzteren im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100 bis 110°. Der abgegossene Aether scheidet noch mehr Syrup ab, wenn man ein Drittel der Destillation unterwirft und den Destillationsrückstand den übrigen zwei Dritteln zumischt, oder wenn man etwas Wasser zusetzt. Um die so (oder nach 1) erhaltene Gerbsäure von noch beigemengter Gallussäure, Ellagsäure, vom flüchtigen Oel und Blattgrün zu befreien, schüttelt man 100 Th. derselben mit 100 Th. Wasser und 200 Th. Aether, wo sich 3 Schichten bilden, deren obere Aether, deren mittlere wässrige Gallussäure und unreinere Gerbsäure hält. Die untere syrupartige beträgt 215 Th. und lässt beim Verdunsten 90 Th. reine Gerbsäure. GUIBOURT. — BERAL (*J. Chim. méd.* 75, 225) mengt zu 8 Theilen Galläpfelpulver die Hälfte eines Gemisches von 12 Th. Aether, 3 Th. Weingeist von 85 Proc. und 1 Th. Wasser, bringt das Gemenge in einen mit Hahn versehenen Trichter, giesst den Rest der Flüssigkeit auf, lässt nach 6 Stunden abfliessen, verdrängt die im Trichter gebliebene Lösung durch Nachgiessen von 4 bis 5 Th. Wasser und verdunstet das Filtrat. So verfährt auch BRANDES (*N. Br. Arch.* 21, 329). — MOHR wendet ein Gemenge von Aether und Weingeist von 90 Proc. nach gleichem Maass zum Ausziehen an. Das Filtrat ist syrupartig, aber dünner als das nach 1. erhaltene und bildet nur eine Schicht, es trübt sich nur unbedeutend auf Zusatz von viel Aether und liefert bei Anwendung von 7 Maassunzen Aether auf 2 Unzen Gallen 72 Proc. der letzteren an Gerbsäure. Bei Anwendung eines Gemisches

von 4 Maass Aether und 1 Maass Weingeist von 90 Proc. zeigt der Auszug die gleiche Beschaffenheit. MOHR. SANDROCK. — Bei Anwendung chinesischer Gallen dient wasserhaltiger Aether besser als Aetherweingeist, E. RIEGEL (*N. Jahrb. Pharm.* 3, 252).

3. Man lässt 4 Th. Galläpfelpulver mit 8 Th. Wasser übergossen 2 Stunden stehen, filtrirt, schüttelt das etwa 4 Th. betragende Filtrat mit 2 Th. Aether, giesst in einen Scheidetrichter und sondert die gebildete syrupdicke Schicht (die 40 Th. Gerbsäure auf 7 Th. Wasser und 53 Th. Aether hält) von der übrigen Flüssigkeit, welche letztere bei nochmaligem Schütteln mit Aether noch mehr Syrup abscheidet. So erhält man $1/3$ der im Aufguss enthaltenen Gerbsäure. BÉRAL.

4. Man zieht wässriges Galläpfelextract mit Aether aus, welcher die Gallussäure nebst einem Theil der Gerbsäure aufnimmt, dampft ab und entzieht dem Rückstande die beigemengten Krystalle von Gallussäure durch kleine Mengen Aether. BERZELIUS.

5. Man zieht Galläpfelpulver mit nicht zu viel heissem Wasser aus, seiht durch grobes Leinen, presst aus, versetzt den trüben Aufguss mit wenig verdünnter Schwefelsäure und rührt um, wodurch die trübenden Substanzen gefällt werden, so dass jetzt die Flüssigkeit leicht und klar durchs Filter geht, zum Filtrat fügt man nach und nach so lange Vitriolöl, als noch die dadurch gefällten weissen Flocken in 1 Stunde sich zu einer bräunlichen pechartigen Masse vereinigen, die ausser Gerbsäure und Schwefelsäure noch oxydirten Extractivstoff und vielleicht noch anderes enthält. Man versetzt die hiervon abgegossene Flüssigkeit mit Vitriolöl, so lange sie noch gefällt wird, bringt die weissen oder gelblichen Flocken aufs Filter, wäscht sie mit Wasser aus, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt ist, dass es nicht mehr auflösend wirkt, presst zwischen Fliesspapier aus, so lange diesses noch feucht wird, löst in kaltem Wasser, versetzt die Lösung mit feingeriebenem kohlensauren Bleioxyd, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und stellt mit etwas überschüssigem kohlensaurem Bleioxyd zusammen, bis Chlorbarium nicht mehr getrübt wird. Das Filtrat wird sogleich im Vacuum verdunstet. — Der durch Schwefelsäure erhaltene pechartige Niederschlag, in kochendem Wasser gelöst, setzt beim Erkalten einen ähnlichen, aber noch unreineren pechartigen Körper ab, während reinere Gerbsäure in Lösung bleibt, die durch Behandeln mit kohlensaurem Bleioxyd u. s. w., aber nicht völlig rein gewonnen werden kann. BERZELIUS. — ROCHLEDER u. KAWALIER wenden statt der Schwefelsäure Salzsäure an, die nach STENHOUSE die Gerbsäure aus wässriger Lösung noch vollständiger fällt. —

6. Man versetzt den nach 5 durch ganz wenig Schwefelsäure geklärten und filtrirten Aufguss mit wässrigem kohlensauren Kali oder kohlensaurem Ammoniak, so lange noch etwas niederfällt (bei zu viel Alkali löst sich der Niederschlag wieder), wäscht den weissen Niederschlag, welcher gerbsaures Kali oder Ammoniak ist (während Gallussäure u. a. St. gelöst bleiben), auf dem Filter mit möglichst kaltem Wasser aus, löst ihn in verdünnter kochender Essigsäure und lässt die Lösung erkalten, wo sich fremde Stoffe ausscheiden. Man schlägt die hiervon getrennte Flüssigkeit durch Bleiessig nieder, zersetzt den gewaschenen und noch feucht in Wasser zertheilten Niederschlag durch Hydrothion, filtrirt und dampft das wasserhelle Filtrat sogleich im Vacuum neben kohlensaurem Kali ab. BERZELIUS. — 7. Man zieht Galläpfelpulver mit kaltem Wasser aus, neutralisirt das Filtrat beinahe ganz mit Ammoniak, so dass es Lackmus nur noch schwach röthet, fällt es durch Chlorbarium, lässt den gerbsauren Baryt in einer mit der Flüssigkeit gefüllten Flasche absitzen, decanthirt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser aus, wobei er grün wird und sich theilweis löst, löst ihn in Essigsäure, filtrirt, fällt durch Bleiessig und zerlegt das gefällte gerbsaure Bleioxyd nach 6. BERZELIUS.

Aeltere Vorschriften von THOMSON, GROTTHUS (*Schw.* 13, 132), PROUST (*Scher. J.* 2, 252; 10, 91), BOUILLON-LAGRANGE, MERAT GUILLOT (*Scher. J.*

10, 87), TROMMSDORFF (*A. Gehl.* 3, 111. — *N. Tr.* 2, 1, 61. — *Taschenb.* 1820, 43), SCHRADER (*N. Gehl.* 8, 569), LÖPER (*N. Tr.* 5, 1, 339), MEISSNER (*Berl. Jahrb.* 29, 2, 61 und 91) liefern unreine, zum Theil überhaupt keine Gerbsäure. — Um aus Pflanzentheilen, die zu viel fremde Bestandtheile enthalten um directes Ausziehen mit Aether zu gestatten, Gerbsäure darzustellen, fällt man den wässrigen Auszug mit essigsaurem Chinin, Cinchonin oder einem anderen essigsauren Pflanzenalkali, löst den gewaschenen Niederschlag in Weingeist, fällt die Gerbsäure durch Bleizucker, zerlegt den Niederschlag durch Hydrothion, verdunstet das Filtrat im Vacuum zur Trockne, löst den Rückstand in Aetherweingeist und verdunstet wieder (*Gerhardt Traité* 3, 849).

Reinigung. Durch Auflösen in Aether von 0,72 spec. Gew., wobei meistens gelbbraun gefärbte Gerbsäure, durch den Wassergehalt des Aethers flüssig geworden, zurückbleibt. BERZELIUS. Man setzt zu der ätherischen Lösung der (nach 1 dargestellten) Gerbsäure so viel Wasser, dass sich 3 Schichten bilden, deren untere syrupdicke man durch einen Scheidetrichter abfliessen lässt, zur vollständigen Verflüchtigung von Aether oder Weingeist mit Wasser vermischt erwärmt, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet und bei 120 bis 130° trocknet. STRECKER. Unreine Gerbsäure gibt an wasserfreien Aether Gallussäure, Fett und Harz ab, wenn sie mit Aetherweingeist bereitet war, auch Ellagsäure. Von den beim Schütteln mit Aether und Wasser entstehenden 3 Schichten hält die mittlere diese Verunreinigungen in Aether gelöst. LUBOLDT.

Die nach 1 erhaltene und gereinigte Gerbsäure kann durch wiederholtes Behandeln ihrer ätherischen Lösung mit Wasser nicht mehr in verschiedene Stoffe zerlegt werden, sondern zeigt vor und nach der Behandlung dieselbe Zusammensetzung. STRECKER. Dagegen halten ROCHLEDER u. KAWALIER die Gerbsäure, wie sie durch Ausziehen von Galläpfeln mit Aether und Wasser erhalten wird, für ein Gemenge, welches noch Gallussäure und Ellagsäure hält. Dieses zeigen nach ihnen folgende Versuche.

Türkische Galläpfel mit Aether und Wasser im Verdrängungsapparate ausgezogen, geben eine sich in 3 Schichten sondernde Lösung. *a* eine obere gelbliche dünnflüssige, viel Gallussäure haltend; *b* eine untere braungefärbte, die bei längerem Stehen bei Luftabschluss oder bei der Behandlung mit Säuren viel Ellagsäure absetzt; *c* eine mittlere braungelbe syrupsdicke. Wird diese mittlere getrennt, mit Aether gewaschen, mit Wasser vermischt, bis zum Verdunsten des Aethers erwärmt und hierauf mit Bleizuckerlösung ausgefällt, so wird ein gelblich weisser Niederschlag erhalten. Behandelt man diesen Niederschlag *a* mit 50 Cc. Essigsäure und 200 Cc. Wasser, das Ungelöste *b* wieder mit 100 Cc. Essigsäure und 200 Cc. Wasser, dann das jedesmal ungelöst Bleibende, *c* mit 150 Cc. Essigsäure und 150 Cc. Wasser, *d* mit 200 Cc. Essigsäure und 100 Cc. Wasser und *e* mit 200 Cc. Essigsäure, so werden 5 Lösungen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* und ein Rückstand *f* erhalten. Jede dieser Lösungen wird mit Bleiessig ausgefällt und nach dem Waschen unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, ebenso der Niederschlag *f*. Beim Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösungen im Kohlensäurestrom, dann im Vacuum lässt *a* fast reine Gallussäure, *b* ein Gemenge von Gallus- und Gerbsäure, *c* Gerbsäure mit Spuren von Gallussäure, *d* und *e* lassen eine durchsichtige glasartige Masse, die allmählich undurchsichtig wurde, völlig weiss und leicht zum weissen Pulver zerreiblich; *f* lässt Ellagsäure und Gerbsäure. *d* hält bei 100° im Vacuum 50,81 Proc. C, 3,86 H und 45,33 O, und gibt beim Kochen mit Salzsäure im Kohlensäureraum 1,38 Proc. Ellagsäure und 4,38 Proc. Zucker, aber im gepulverten Zustande 2 Mal mit ungenügenden

Mengen Aether behandelt, dann nach Beseitigung dieser etwas gefärbten Auszüge völlig in Aether gelöst, nach Zusatz von Wasser im Vacuum verdunstet, hält dieser Theil von *d* 51,72 Proc. C, 3,76 H und 44,53 O, er liefert mit Salzsäure 0,73 Proc. Ellagsäure und 7,07 Proc. Zucker. — *e* verhält sich äusserlich wie *d*. — Die Gerbsäure aus *f* von der Ellagsäure getrennt hält 52,21 Proc. C, 3,59 H und 44,20 O und liefert mit Salzsäure 7,27 Proc. Ellagsäure und 4,96 Proc. Zucker. Rochleder u. Kawalier.

Reinigung nach Rochleder u. Kawalier. Man schüttelt die Lösung der Gerbsäure in möglichst wenig Wasser mit wenig Bleizuckerlösung, versetzt das Filtrat mit Wasser, filtrirt wiederum vom ausgeschiedenen, sehr unreinen gerbsauren Bleioxyd ab und fällt das Filtrat durch Bleizuckerlösung in 3 Antheilen. Aus der ersten und dritten Fällung werden durch Zerlegen mit Hydrothion und Austreiben des überschüssigen Hydrothions mit Kohlensäure Lösungen erhalten, die beim Kochen mit Salzsäure bei Luftabschluss viel Ellagsäure liefern. Fällt man die in gleicher Weise aus der mittleren Portion erhaltene Gerbsäurelösung mit Brechweinstein unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser, zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion und beseitigt überschüssiges Hydrothion durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Flüssigkeit, so trübt sich das Filtrat beim Stehen im Vacuum und scheidet braune Substanz ab. Nachdem auch diese abfiltrirt ist, bleibt beim Verdunsten im Vacuum farblose amorphe Gerbsäure, die beim Kochen mit Salzsäure keine Ellagsäure mehr liefert.

Bestimmung der Gerbsäure in Adstringentien. 1. Man versetzt den wässrigen Auszug mit Leimlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Durch einen vorhergehenden Versuch ist zu ermitteln, wie viel Gallengerbsäure dasselbe (oder ein anderes bekanntes) Maass Leimlösung zu fällen vermag. Wheeler (*Chem. Soc. Mem.* 3, 319). Fehling (*Pharm. Centr.* 1853, 872; *Dingl.* 130, 53). G. Müller (*Dingl.* 151, 69; *Chem. Centr.* 1859, 42). Letzterer setzt zur rascheren Klärung der Flüssigkeit zur Leimlösung $^1/_4$ vom Leim an Alaun. — Um gegen Ende des Versuchs das Filtriren oder das langwierige Absitzenlassen unnöthig zu machen, taucht Wheeler ein am unteren Ende mit Schwamm lose verstopftes Glasrohr ein und prüft, ob die eingetretene Flüssigkeit Leimlösung noch trübt. — 2. Stein versetzt den wässrigen Auszug mit einem bekannten Maass Bleizuckerlösung von bekannter Stärke, verdünnt das Gemisch auf ein bestimmtes Maass und bestimmt wie viel Blei in einem abgemessenen Theil des Filtrats in Lösung blieb (*Schweiz. polyt. Zeitsch.* 2, 169). — 3. Monier (*Compt. rend.* 46, 577; *Dingl.* 148, 209) versetzt den wässrigen Auszug mit Chamäleonlösung, deren Wirkungswerth gegen Gerbsäure festgestellt ist und welche die Gerbsäure rasch zerstört. Vergl. VII, 887. — 5. Hammer (*J. pr. Chem.* 81, 159) bestimmt das spec. Gewicht der Lösung vor und nach Entfernung der Gerbsäure durch Zusatz von etwa der 4fachen Menge gewaschener, dann getrockneter und gepulverter thierischer Haut, die vorher in Wasser erweicht und zwischen Leinwand gepresst wurde. Vergleiche unten die Tabelle über das spec. Gew. wässriger Gerbsäure. — Ueber Gerbsäurebestimmung vergl. ferner F. Müller (*N. Br. Arch.* 38, 147); Löwenthal (*J. pr. Chem.* 81, 150). Handtke *J. pr. Chem.* 82, 345; *Pharm. Viertelj.* 10, 588; *Anal. Zeitschr.* 1, 104). H. Sackur (*Ueber den Gerbprocess. Dissertat.* Berlin 1860).

Eigenschaften. Farblose, amorphe Masse, die beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in durchsichtigen glasartigen, glänzenden, rissigen und leicht zerreiblichen Stücken zurückbleibt. Geruchlos. Schmeckt stark zusammenziehend, durchaus nicht bitter. Röthet stark Lackmus. Erweicht nicht zwischen den Fingern. Färbt sich auch in verschlossenen Gefässen am Lichte gelb. — Ohne Rotationsvermögen. Kr.

			Berzelius.	Pelouze. Bei 120°.	Liebig. Bei 120°.
54 C	324	52,42	51,43	50,83	51,50
22 H	22	3,56	3,79	4,20	3,95
34 O	272	44,02	44,78	44,97	44,55
$C^{54}H^{22}O^{34}$	618	100,00	100,00	100,00	100,00

	Mulder.	Wetherill. Bei 100°.	van Bijlert.	Strecker. Bei 120°.
C	51,80	50,63	51,90	52,25
H	3,75	3,64	3,75	3,71
O	44,45	45,73	44,35	44,04
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Analysen in Mittelzahlen. Rochleder u. Kawalier's Analysen vergl. oben. — Frühere Formeln von Pelouze $C^{18}H^{9}O^{12}$, von Liebig $C^{18}H^{8}O^{12}$, Wetherill $C^{14}H^{6}O^{10}$, Mulder $C^{28}H^{10}O^{18}$. Strecker gab anfangs die Formel $C^{40}H^{18}O^{26}$, dann die obige, aus vielen übereinstimmenden Analysen und den Zersetzungsproducten abgeleitete. Ihre Richtigkeit wird von Rochleder und Knop bezweifelt.

Zersetzungen. 4. Gerbsäure färbt sich beim *Erhitzen* auf 150 bis 160° dunkler durch beginnende Zersetzung, Strecker; sie zerfällt beim Erhitzen auf 215° in Wasser, Kohlensäure und Pyrogallsäure, die sich verflüchtigen, und in zurückbleibende Metagallsäure. Erhitzt man auf 250°, so entsteht nur Metagallsäure, ohne dass Pyrogallsäure erzeugt wird. Pelouze. Die Zersetzung beginnt bei 180°, bis zu 250° gehen 6,5 Proc. saures Wasser über, das Pyrogallsäure gelöst hält, während 53 bis 59 Proc. Metagallsäure zurückbleiben. Ausserdem sublimirt Pyrogallsäure und die entweichende Kohlensäure hält eine kleine Menge eines durch Kali nicht absorbirbaren Gases. Mulder. Diesen Zersetzungen entsprechen die Gleichungen $C^{54}H^{22}O^{34} = 4C^{12}H^{4}O^{4}$ (Metagallsäure) $+ 6CO^{2} + 6HO$ und $C^{54}H^{22}O^{34} = 3C^{12}H^{6}O^{6}$ (Pyrogallsäure) $+ C^{12}H^{4}O^{4} + 6CO^{2}$, beide Zersetzungsweisen können gleichzeitig neben einander vor sich gehen. Strecker.

Die [auch bei raschem Erhitzen von Gallussäure (V, 801) auf 240 bis 250° entstehende] *Metagallsäure* (*Melangallussäure*, Mulder, *Gallhuminsäure*, Gerhardt) bleibt beim Erhitzen von Gallengerbsäure im Destillationsgefäss als schwarze, stark glänzende, geschmacklose Masse zurück, und zeigt, aus Gerbsäure oder aus Gallussäure bereitet, oder nach dem Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Säuren dieselbe Zusammensetzung; sie hält im Mittel 66,15 Proc. C, 3,86 H und 29,99 O, nach Pelouze der Formel $C^{12}H^{4}O^{4}$ entsprechend (Rechnung 66,66 C, 3,70 H, 29,64 O). Sie löst sich durchaus nicht in Wasser, leicht und ohne Rückstand in wässrigem Ammoniak, Kali und Natron und in Süsserde (?), durch Säuren fällbar. Sättigt man wässriges Kali durch Kochen mit gefällter Metagallsäure, so ist die Lösung neutral gegen Pflanzenfarben. Die Säure entwickelt aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure, aber ist ohne Wirkung auf kohlensauren und reinen Baryt. Das Kalisalz fällt die Metallsalze schwarz, das Silbersalz hält 53,83 Proc. AgO, 34,11 C, 1,47 H und 10,54 O. Pelouze. — Nach Pelouze durch Erhitzen von Gerbsäure oder Gallussäure bereitete Metagallsäure hält leicht Pyrogallsäure oder Gallussäure zurück. Ist sie von diesen durch längeres Erhitzen, so lange noch Sublimat fortgeht, befreit, so hält sie im Mittel 66,75 Proc. C, 2,60 H und 39,65 O; ihr durch Fällen der mit salpetersaurem Silberoxyd gemischten ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure dargestelltes Silbersalz hält bei

140° getrocknet Ammoniak und besitzt Silberglanz. Digerirt man die überschüssige Säure mit Kalilauge mehrere Stunden, verdunstet das Filtrat und trocknet bei 130°, so wird das Kalisalz erhalten mit 12,2 Proc. KO, 58,5 C, 2,4 H und 26,7 O. Hiernach gibt MULDER der Säure und dem Kalisalz die Formeln $C^{40}H^{10}O^{14}$ und $C^{40}H^{10}O^{14}$,KO.

2. Gerbsäure knistert beim Erhitzen im Platinlöffel, schmilzt halb, bläht sich auf, verkohlt und entzündet sich mit glänzender Flamme, worauf leicht verbrennliche Kohle bleibt. BERZELIUS. — 3. Auf einem Uhrschälchen stark *ozonisirter* Luft ausgesetzt, färbt sich Gerbsäure gelb und gelbbraun, wird klebrig und flüssig, von gebildeter Kleesäure stark sauer und verschwindet bei hinreichend langer Einwirkung durch völlige Umwandlung in Kohlensäure und Wasser. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 81, 12). — 4. Wässrige Gerbsäure verschluckt *ozonisirte Luft* beim Einleiten rasch und vollständig, färbt sich dunkelbraunroth, dann wieder heller, bildet Kleesäure und einen Kupferoxyd reducirenden Stoff, die bei weiterem Einwirken des Ozons wieder zerstört werden, so dass endlich beim Verdunsten wenig Rückstand bleibt. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 110, 106). Wird sehr verdünnte wässrige Gerbsäure der *Luft* ausgesetzt, so trübt sich die Lösung durch Ausscheidung von grau gefärbter krystallischer Gallussäure; dabei wird Sauerstoff verschluckt und ein gleiches Maass Kohlensäure erzeugt. PELOUZE. Beim Verdunsten wässriger Gerbsäure in offenen Gefässen und in der Wärme bleibt eine braune, undurchscheinende Masse, die beim Behandeln mit Wasser einen dunkelbraunen Rückstand lässt, von dem bei wiederholtem Abdampfen und Wiederlösen noch mehr gebildet wird. BERZELIUS. Dieser Rückstand ist der oxydirte Gerbstoff der älteren Chemiker. — *Wasserstoffsuperoxyd* und sauerstoffhaltiges Terpenthinöl verändern Gerbsäure nicht merklich. SCHÖNBEIN.

5. Wässrige Gerbsäure löst fein vertheiltes *Iod.* DEBAUQUE (*N. Br. Arch.* 68, 191; *Pharm. Viertelj.* 1, 278). Beim Zusammenreiben von 7 Th. Gerbsäure mit 1 Th. Iod und 300 Th. Wasser entsteht eine trübe Flüssigkeit, in der Stärkmehl kein Iod anzeigt, und die $^1/_6$ der angewandten Gerbsäure betragende, schwarzbraune, jodfreie Krystalle absetzt, im Verhalten gegen Leimlösung und Alkaloïde der Gerbsäure gleichend. Die jodhaltige Lösung ist rothbraun, stark sauer, sie färbt die Haut nicht und fällt Eisensalze schwarz, auch Leimlösung, Eiweiss und Alkaloïde. Sie löst Iod vom Gewicht der angewandten Gerbsäure. Wird sie mit Kalk vermischt, so fällt gerbsaurer Kalk nieder, während alles oder fast alles Iod als Iodcalcium gelöst bleibt. Bleizucker fällt aus der Lösung Iodblei, darauf gerbsaures Bleioxyd. Beim Destilliren lässt die Lösung weder Iod noch Hydriod übergehen, beim Abdampfen entweichen erst dann wenig Ioddämpfe, wenn die Masse trocken wird, auch im Rückstande von der Destillation zeigt Stärkmehl kein Iod an. SOCQUET u. GUILLERMOND. — 6. Wässrige *Iodsäure* entwickelt aus Gerbsäure schon in der Kälte Kohlensäure, der einige Procente Kohlenoxydgas beigemengt sind. MILLON (*Compt. rend.* 19, 272). Iodsaures Kali bewirkt dunkle, beim Erhitzen fast schwarze Färbung; in der Mischung erzeugt Weingeist keinen Niederschlag. SIMON (*Repert.* 65, 205). — 7. *Brom* wirkt heftig auf gerbsaures Kali und bildet braunes Harz. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* 19, 507). Bromsaures Kali färbt wässrige Gerbsäure erst beim Erhitzen dunkler. SIMON. — 8. Durch kleine Mengen *Chlor* wird wässrige Gerbsäure getrübt, braun gefärbt und wie

durch Abdampfen an der Luft verändert, mehr Chlor zerstört sie völlig. BERZELIUS. — Chlorsaures Kali ist fast ohne Wirkung. SIMON.

9. *Vitriolöl* löst Gallengerbsäure mit citronengelber bis braungelber Farbe, färbt sich bei mässigem Erhitzen unter Freiwerden von schwefliger Säure purpurroth, bei stärkerem Erhitzen pechschwarz und bildet Huminsäure. WACKENRODER. — Durch Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* oder durch längeres Digeriren bei mässiger Wärme wird Gerbsäure in Gallussäure, LIEBIG, und Rechtstraubenzucker zerlegt. STRECKER. Vergl. VII, 755. Ausserdem werden kleine Mengen von Ellagsäure und Humussubstanzen, wohl als secundäre Producte gebildet. STRECKER. Essigsäure tritt bei der Umwandlung nicht auf. LIEBIG.

Bereits LIEBIG und STASS (*Ann. Pharm.* 30, 205) vermutheten, dass bei dieser Zersetzung ein Kohlehydrat neben Gallussäure auftrete. — 100 Th. Gerbsäure liefern 22 Th. Traubenzucker, STRECKER, höchstens 87,4 Th. Gallussäure, WETHERILL, bis 95 Th. Gallussäure und ausserdem andere Zersetzungsproducte, deren Gesammtmenge der angewandten Gerbsäure gleichkommt. KNOP. Bei Anwendung hinlänglich verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) wird fast die ganze Menge der angewandten Gerbsäure als Gallussäure erhalten. STENHOUSE. Nach STRECKER's Gleichung sollten 100 Th. Gerbsäure 82,5 Gallussäure und 29,1 Th. Traubenzucker liefern. Vergl. auch die Zers. mit Salzsäure.

Die Krystallisation der Gallussäure tritt vergleichsweise schnell und reichlich ein, wenn man Galläpfelpulver mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet dem Sonnenlichte aussetzt, wo sich schon nach einigen Stunden an der Oberfläche Krystallbüschel zeigen, deren Menge sich bei wiederholtem Befeuchten mit Säure und Eintrocknen vermehrt. Auch aus reiner Gerbsäure werden so weisse Krystalle von Gallussäure erhalten. HORSLEY (*J. pr. Chem.* 72, 192).

Beim Kochen mit nicht hinreichend verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) bildet Gerbsäure einen nussbraunen Huminkörper, STENHOUSE's *Melangerbsäure*, geschmacklos, Lackmus röthend, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, aber löslich in Weingeist und in Alkalien, und in ammoniakalischer Lösung die Metallsalze mit dunkler Farbe fällend. STENHOUSE.

Beim Kochen von Gerbsäure mit wässriger *Salzsäure* bei Luftabschluss werden ausser Gallussäure fast immer auch Ellagsäure und Zucker erhalten, deren Menge zu einander in keinem bestimmten Verhältniss steht. ROCHLEDER u. KAWALIER. Als wässrige Gerbsäure zum 3. Theil, dann die vom Niederschlage abgegossene Lösung wiederum zur Hälfte mit Salzsäure ausgefällt wurde, schied Salzsäure aus der abgegossenen Lösung den Rest der Gerbsäure in reinen weissen Flocken. Diese in Wasser gelöst, im Kohlensäuregasraum mit Salzsäure gekocht, färben sich beim Kochen gelblich, aber nach 4 Stunden nicht dunkler und scheiden Ellagsäure ab. Die im Kohlensäureraum erkältete Lösung nach 24 Stunden von der Ellagsäure getrennt, dann zur Hälfte im Vacuum über Vitriolöl und Stücken Kali verdunstet, erstarrte zu Krystallen von Gallussäure, während die andere Hälfte nach VII, 772 behandelt Krystalle von Traubenzucker lieferte. So wurden aus Gerbsäure mit 50,69 Proc. C, 3,74 H und 35,57 O 5,58 Proc. Ellagsäure und 9,49 Proc. Zucker, $C^{12}H^{12}O^{12}$, erhalten, aber Gerbsäure mit anderem Kohlegehalt gab andere Mengen beider Stoffe (vergl. VI, 881). Somit enthält auch die von beigemengter Ellagsäure und Gallussäure möglichst befreite Gerbsäure meistens eine Verbindung, aus welcher die Ellagsäure, eine 2., aus welcher die Gallussäure (da beide Säuren nicht in einander übergehen)

und vielleicht der Zucker entsteht, oder noch eine 3., aus welcher der Zucker hervorgeht. Es gelingt zwar nach VII, 882, eine von der Ellagsäure liefernden Verbindung freie Gerbsäure zu erhalten, doch nicht sie von dem 2. Körper zu befreien, die bei der Zersetzung Traubenzucker liefert, obgleich die Menge des Zuckers sich auf 4 Proc. erniedrigen kann. Das Maximum des erhaltenen Zuckers betrug 9,49 Proc. der Gerbsäure, eine Gerbsäure von der von STRECKER gefundenen Zusammensetzung gab 7,27 Proc. Ellagsäure und 4,96 Proc Zucker. ROCHLEDER u. KAWALIER. Hiernach halten ROCHL. u. KAW. die Gerbsäure nicht für ein Glucosid. Vergl. auch unten KNOP's und ROBIQUET's Angaben.

10. *Salpetersäure* fällt wässrige Gerbsäure nicht oder nur schwierig, aber färbt sie gelb, dann roth und zerstört sie rasch unter Bildung von Oxalsäure. WACKENRODER. STENHOUSE. — 11. Beim Vermischen von wässriger Gerbsäure mit wässriger dreiprocentiger *Osmiumsäure* entsteht eine tief dunkelblaue, nur in dünnen Schichten durchsichtige geruchlose Flüssigkeit, die beim Verdunsten eine schwarzblaue, amorphe, lösliche Schicht lässt. Löst man diese in viel wässriger Osmiumsäure, so wird, rascher beim Erwärmen, Osmiumoxyd ausgeschieden, worauf das nach dem Erhitzen mit Ammoniak erhaltene rothbraune Filtrat beim Verdunsten braune Krystallnadeln und einen Huminkörper zurücklässt. Die Nadeln halten Oxalsäure und eine der Korksäure sehr ähnliche Säure. BUTTLEROW (*J. pr. Chem.* 56, 207).

12. Durch Kochen mit überschüssiger schwacher *Kalilauge* wird aus Gerbsäure Gallussäure gebildet. LIEBIG. Vergl. VI, 311. Die von der Gallussäure getrennte Lösung hält keine Essigsäure. Bei längerem Kochen zerlegt sich die Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallsäure. LIEBIG. Bei Luftzutritt wird sie nach VI, 313 weiter verändert. — Kalte Kalilauge bildet bei Luftzutritt Tannoxylsäure (VI, 346). BÜCHNER. Die mit Natronlauge und Sauerstoff geschüttelte wässrige Gerbsäure wird beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure durchsichtig braungelb und gibt an Aether Wasserstoffsuperoxyd ab. SCHOENBEIN (*J. pr. Chem.* 81, 12).

Beim Behandeln von Gerbsäure mit Alkalien im Wasserstoffstrome entstehen Gallussäure und ein Gummi, $C^{12}H^{11}O^{11}$. ROCHLEDER u. KAWALIER (*Wien. Acad. Ber.* 22, 558). — 13. Mit *Barythydrat* bei Luftabschluss gekocht liefert Gerbsäure Gallussäure und glucinsauren Baryt. ROCHLEDER u. KAWALIER. Ueberschüssiges Baryt- oder Kalkwasser färben Gerbsäure rasch grün, blau, roth und gelbbraun, Säure entfärbt die Lösung. WACKENRODER.

14. Kocht man Gerbsäure mit gleichviel krystallisirtem *einfach-schwefligsaurem Natron* oder *Kali* und 12 Th. Wasser mehrere Stunden, oder verdunstet das Gemenge, bis es in zähen Blasen aufschäumt, so werden 75 bis 79 Proc. der Gerbsäure an wasserfreier Gallussäure und 5 bis 6 Proc. eines zweiten Körpers erhalten, der Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff nach gleichen Atomen hält, aber nicht Zucker ist. KNOP. Ausserdem fand KNOP kleine Mengen Ellagsäure, die vielleicht schon der Gerbsäure beigemengt waren. — Verdunstet man mit schwefligsaurem Natron zur völligen Trockne, so bleibt beim Lösen in möglichst wenig kochendem Wasser ellagsaures Natron und der Gerbsäure beigemengtes grünes Fett zurück, nach dessen Abfiltriren man Weingeist im 8- bis 10fachen Gewichte der angewandten Gerbsäure zusetzt. Hierdurch wird ein rothbrauner Syrup gefällt, während schwefligsaures und gallussaures

Natron gelöst bleiben und aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisiren. Der rothbraune Syrup hält schwefelsaures Natron in Verbindung mit einem dunkelbraunen Körper, der sich mit Vitriolöl tief kermesinroth färbt, mit oxalsaurem Natron eine Verbindung eingeht, die in Nadeln krystallisirt, aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Der Syrup löst sich in Wasser und Weingeist, schwerer in absolutem Weingeist und nicht in Aether. KNOP. (*Chem. Centr.* 1857, 370). — 15. Kochen von Gerbsäure mit wässrigem *schwefligsaurem Ammoniak* erzeugt krystallische Gallaminsäure (VI, 345) und einen amorphen, in der Mutterlauge bleibenden Körper. Bei der Zerlegung des letzteren mit Zweifach-Chlorzinn werden Ammoniak (nicht Hydrilamin, VI, 345) und KNOP's frühere *Paragallussäure* erhalten, welche letztere KNOP jetzt als ein Gemenge von Gallussäure mit einem Kohlehydrat und Wasser, $C^{14}H^{8}O^{12},C^{8}H^{8}O^{8},4HO$ betrachtet.

16. *Chromsäure* zerstört wässrige Gerbsäure beim Erwärmen rasch unter Kohlensäureentwicklung. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 16, 361). Zweifach-chromsaures Kali erzeugt einen gelbbraunen, sich bald schwärzenden Niederschlag. WACKENRODER. — 17. *Braunstein* mit wässriger Gerbsäure und mit oder ohne Schwefelsäure erwärmt, zerlegt sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von braunem Extractivstoff. Dabei entsteht keine Gallussäure. HÜNEFELD. Durch *übermangansaures Kali* wird wässrige Gerbsäure rasch oxydirt, in concentrirter Lösung unter Aufbrausen von entweichender Kohlensäure. Dabei entsteht ausser Kohlensäure und Wasser noch ein unbestimmter Körper. MONIER. 1 Milligr. Gerbsäure in 1 Liter Wasser gelöst, entfärbt noch die saure Lösung von übermangansaurem Kali. MONIER. Fügt man zu stark saurer Gerbsäurelösung übermangansaures Kali, so verschwindet die Farbe des Chamäleons anfangs rasch (indem die Flüssigkeit gelb, dann farblos wird), langsamer, wenn bereits ein Theil der Gerbsäure zerstört ist, so dass der Punct, wenn alle Gerbsäure verschwunden ist, nicht mit Sicherheit erkannt werden kann. Dabei werden auf 100 Th. Gerbsäure gegen 60 Th. Sauerstoff aufgenommen. MOHR (*Titrirbuch* 2. Aufl. Braunsch. 521).

18. Gerbsäure reducirt *Eisenoxydlösungen* theilweis, beim Sieden vollständig zu Oxydul. WACKENRODER. Vergl. unten. — 19. Sie reducirt aus *Kupferoxydsalzen* Oxydul, aus *Sublimat* Halb-Chlorquecksilber, aus *Quecksilberoxyd-* und *Oxydullösungen* allmählich Metall. Sie reducirt *Silberlösungen* langsam, *Dreifach-Chlorgold* rasch zu Metall. WACKENRODER. Kohlensaures Silberoxyd wird schon in der Kälte reducirt. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 109, 65).

20. Die bei Luftabschluss unverändert haltbare wässrige Gerbsäure zerfällt, wenn sie mit den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Galläpfel in Berührung bleibt, also im Galläpfelaufguss, noch rascher in den mit Wasser befeuchteten Galläpfeln unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Gallussäure. ROBIQUET. PELOUZE. Dabei bildet sich auch Ellagsäure. ERDMANN. MULDER. Die gewöhnlich eintretende Schimmelbildung ist ohne Einfluss auf die Umwandlung. WINCKLER (*Repert.* 53, 401). Die Zersetzung erfolgt auch in verschlossenen Gefässen, NESENBECK (*Br. Arch.* 31, 129), um so rascher, je verdünnter die Gerbsäurelösung. ROBIQUET. Die Umwandlung ist als ein Gährungsprocess zu betrachten, da antiseptische Materien, wie Weingeist, Holzessig, Kreosot, Quecksilberoxyd und Sublimat dieselbe verhindern oder verzögern und mit

Aether von Gerbsäure befreite Galläpfel in Zuckerlösung Weingährung erregen. LAROCQUE. Es ist die Pectase der Galläpfel das Ferment, welches die Gallusgährung und dabei gleichzeitig die Umwandlung der Pectose in Pectin umwandelt. Auch vermag Pectase der Galläpfel das Pectin der Früchte in Pectinsäure umzuwandeln, Pectase aus Rüben die Gallusgährung einzuleiten. Mit Aether dargestellte, aber nicht gereinigte Gerbsäure hält noch genug Pectase, um sich in wässriger Lösung zu zerlegen. Emulsin, Bierhefe, Pflanzen- oder thierisches Eiweiss oder Legumin verlangsamen die Gallusgährung vielmehr als sie dieselbe befördern. ROBIQUET. Bei Darstellung von Gallussäure nach VI, 11, 5 hatte bereits BRACONNOT Weingeistbildung bemerkt. — Das in Wasser unlösliche gerbsaure Chinin verwandelt sich bei längerer Berührung mit Wasser in lösliches gallussaures Chinin. LINTNER (*N. Repert.* 1, 411; *Pharm. Centr.* 1853, 218). — Gerbsaures Natron mit 2fach-kohlensaurem Natron in Wasser gelöst und mit *Hefe* versetzt, bildet Gallussäure und Huminkörper. RANKE (*J. pr. Chem.* 56, 16).

Verbindungen. Gerbsäure wird an der Luft nicht feucht. BERZELIUS. Sie ist hygroskopisch und nur durch Erhitzen auf 120° von Wasser zu befreien. MULDER. Sie verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 120° nur 0,8 Proc. an Gewicht, und erst bei anfangender Zersetzung mehr. STRECKER. Die im Wasserbade getrocknete Säure verliert bei 150°, wenn sie aus Aether erhalten war, 10 Proc., wenn sie aus Wasser erhalten war, 12,85 Proc. Wasser, das keinen brenzlichen Geruch zeigt. LUBOLDT.

Gerbsäure löst sich leicht in *Wasser* zur farblosen, schäumenden Flüssigkeit.

Spec. Gewicht der wässrigen Gerbsäure bei 15° nach HAMMER.

Proc. Gerbsäure.	Spec. Gew.	Proc. Gerbsäure.	Spec. Gew.
1	1,0040	6	1,0242
2	1,0080	7	1,0283
3	1,0120	8	1,0325
4	1,0160	9	1,0367
5	1,0210	10	1,0409

Gerbsäure wird aus der wässrigen Lösung durch mehrere Salze, wie Salmiak, Kochsalz, schwefelsaures und essigsaures Kali (nicht durch Salpeter oder Glaubersalz, STRECKER), durch Schwefelsäure und Salzsäure, BERZELIUS, aus sehr conc. Lösung auch durch Phosphorsäure, Kleesäure und Tartersäure, WACKENRODER, und Arsensäure, BERZELIUS, gefällt. Löst man Borsäure durch Erwärmen in wässriger Gerbsäure, so gesteht die Masse beim Erkalten zur weissen Gallerte, die zur voluminösen schneeweissen Masse austrocknet. BERZELIUS. Diese Niederschläge betrachtete BERZELIUS als Verbindungen der Gerbsäure mit Mineralsäuren; aber der durch Schwefelsäure gefällte Niederschlag hält nach dem Auspressen eine nur kleine und wechselnde Menge von Schwefelsäure zurück, der mit Salzsäure erzeugte verliert alle Salzsäure im Vacuum neben Aetzkalk, daher die Niederschläge nur als Gemenge von Gerbsäure mit Mineralsäuren zu betrachten und desshalb entstanden sind, weil Gerbsäure sich weniger in säurehaltigem als in reinem Wasser löst. STRECKER.

Die Gallengerbsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus, sie fällt die meisten Metallsalze und bildet mit den Oxyden die *gallengerbsauren Salze*. Die Säure ist *dreibasisch*, ihre neutralen (*drittelsauren*) Salze haben die Formel $C^{54}H^{19}M^{3}O^{34}$, STRECKER, doch bildet sie auch *saure* und *basische* Salze. Die Salze verändern sich leicht an der Luft und sind schwer rein zu erhalten.

Gerbsaures Ammoniak. — Gerbsäure nimmt Ammoniakgas beim Ueberleiten auf und bildet eine der Formel $C^{28}H^{10}O^{28},4NH^3$ entsprechende Verbindung, die bei 100° unter Verlust von Wasser und Ammoniak braun wird. MULDER. — Neutralisirt man wässrige Gerbsäure fast ganz mit Ammoniak, so wird eine gelbrothe, bei Luftzutritt sich grünlich färbende Flüssigkeit erhalten, die sich mit überschüssigem Ammoniak dunkelroth färbt. BÜCHNER. Aus wässriger Gerbsäure fällt kohlensaures Ammoniak weissen Niederschlag, der im Vacuum zum weissen Pulver wird. BERZELIUS. Ueberschüssiges kohlensaures Ammoniak bringt den anfangs entstehenden weissen Niederschlag sogleich zum Verschwinden; nach längerem Stehen färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und scheidet leichte weisse Flocken ab. BÜCHNER. — Man leitet Ammoniakgas in die Lösung von Gerbsäure in absolutem Weingeist, nach deren Sättigung sich weisse Flocken, bei zu starker Concentration weisses Harz ausscheidet, das durch öfteres Uebergiessen mit absolutem Weingeist zerreiblich wird. Dieses zwischen Fliesspapier, dann neben Vitriolöl getrocknet, wird zum schwach braunen Harz, das sich sehr leicht in Wasser löst. BÜCHNER.

				BÜCHNER.
a.		b.		Mittel.
108 C	50,35	108 C	51,07	51,08
53 H	4,12	51 H	4,02	4,69
3 N	3,26	3 N	3,31	3,32
68 O	42,27	66 O	41,60	40,91
$2C^{54}H^{22}O^{34},3NH^3$	100,00	$2C^{54}H^{21}O^{33},3NH^3$	100,00	100,00

b nach STRECKER, der diese Verbindung als das Ammoniaksalz einer Amidsäure der Gerbsäure betrachtet.

Gerbsaures Kali. — a. *Basisches?* — Das Salz b bildet mit einer gewissen Menge Kalilauge eine gelbe Lösung, die noch nicht bedeutend alkalisch, aber zusammenziehend schmeckt und beim Verdunsten gelbbraunes, durchsichtiges, in Wasser lösliches Extract lässt. — Zusatz von mehr Kali verursacht Zersetzung beim Abdampfen. BERZELIUS.

b. *Drittel?* — Aus nicht zu verdünnter wässriger Gerbsäure fällen reines, einfach- und zweifach-kohlensaures Kali weisses Pulver, das nach dem Auswaschen und Auspressen zur weissen, erdigen, luftbeständigen Masse austrocknet. Diese, in wenig kochendem Wasser gelöst, scheidet sich beim Erkalten als weisse, körnige Masse aus, die bei freiwilligem Austrocknen dieselbe erdige Masse lässt. Sie löst sich in mehr Wasser zur neutralen Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack, die beim Einengen zur Gallerte gesteht. Löst sich in warmer wässriger Gerbsäure und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab. Löst sich wenig oder nicht in Weingeist. BERZELIUS.

c. *Halbsaures.* — Man fügt weingeistiges Kali zu mässig verdünnter weingeistiger Gerbsäure, bis sich auf der Oberfläche rothe Adern bilden. — Weisse krystallische Flocken, nach dem Trocknen erdige Masse, in Wasser mit grünlicher Farbe löslich, durch Weingeist theilweis fällbar. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt eine braune, schmierige Masse. BÜCHNER.

	Bei 100°.		BÜCHNER. Mittel.
54 C	324	45,48	45,00
22 H	22	3,09	3,05
34 O	272	38,18	38,70
2 KO	94,4	13,25	13,25
$C^{54}H^{20}K^{2}O^{34}$,2HO	712,4	100,00	100,00

Gerbsaures Natron. — Bei freiwilligem Verdunsten von wässriger Gerbsäure, die mit Natronlauge möglichst nahe neutralisirt ist, bleibt eine grünlich-graugelbe, halbkrystallische Masse, an deren Rändern sich deutliche gelbe Krystallblätter bilden. Wenig kaltes Wasser löst einen Theil und lässt ein dem Kalisalz (b) ähnliches Salz, das, in kochendem Wasser gelöst, sich beim Erkalten als neutrales weisses Pulver abscheidet. — Das in kaltem Wasser lösliche krystallische Salz ist in Weingeist unlöslich und schmilzt darin beim Erhitzen. Es reagirt schwach alkalisch und fällt Leimlösung auch nach Zusatz von Säure nicht. BERZELIUS. Conc. wässrige Gerbsäure verhält sich gegen reines und kohlensaures Natron wie gegen Kali. Mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzt, bildet sie eine gelbliche, sich an der Luft grünende Lösung, die einen wenig krystallischen, gelbgrünen Niederschlag abscheidet. BÜCHNER.

Zweifünftel? — Wird durch weingeistige Natronlauge aus erkalteter, mässig verdünnter weingeistiger Gerbsäure gefällt. Aus warmen oder zu concentrirten Lösungen fällt Harz nieder. Man trocknet im Wasserbade, wo der Niederschlag zur schwachgelben, erdigen, zerreiblichen Masse wird. Klebt mit wenig Wasser zur gummiartigen Masse zusammen und bildet erst bei starker Verdünnung eine klare braune Lösung, die sich beim Erkalten milchig trübt. Die conc. wässrige Lösung lässt beim Verdunsten neben Vitriolöl braune Haut und Blättchen. BÜCHNER.

	Bei 100°.		BÜCHNER. Mittel.
108 C	648	46,59	46,57
44 H	44	3,16	3,26
68 O	544	39,11	39,60
5 NaO	155	11,14	10,57
$2C^{54}H^{22}O^{34}$,5NaO	1391	100,00	100,00

So nach STRECKER, BÜCHNER gab die Formel $5(C^{18}H^{8}O^{12})$,4NaO—HO.

Gerbsaurer Baryt. — a. Barytwasser fällt aus wässriger Gerbsäure ein basisches Salz. BERZELIUS. Der Niederschlag löst sich in wässriger Gerbsäure, nicht in überschüssigem Barytwasser, er wird beim Stehen oder Auswaschen an der Luft grün, auch wenn er mit nicht überschüssigem Barytwasser erhalten wurde. BÜCHNER.

b. Trägt man in kochende wässrige Gerbsäure kohlensauren Baryt, so lange noch Aufbrausen erfolgt, filtrirt und engt ein, so scheiden sich beim Erkalten wenig Flocken aus, aber Weingeist fällt aus der braunen Lösung weisses, leichtes Pulver, das sich mit Weingeist gewaschen beim Trocknen bräunt. BÜCHNER.

Berechnung nach STRECKER.			BÜCHNER. Bei 100°.
54 C	324	33,73	33,8
23 H	23	2,47	2,3
35 O	280	30,01	31,7
4 BaO	306	32,79	32,2
$C^{54}H^{22}O^{34}$,3BaO+BaO,HO	933	100,00	100,0

c. Aus warmen wässrigen gerbsauren Alkalien fällt salzsaurer Baryt weissen, in kaltem Wasser schwer, in kochendem reichlicher löslicher Niederschlag. BERZELIUS. Der leichte flockige Niederschlag wird beim Auswaschen sehr schwach röthlich und hält bei 100° 39,7 Proc. C, 2,8 H, 36,8 O und 20,7 BaO. BÜCHNER. BÜCHNER gibt die Formel $4C^{18}H^{8}O^{12},3BaO$; STRECKER hält das Salz für ein Gemenge von drittel-($C^{54}H^{22}O^{34},3BaO$) und halb-saurem Salz ($C^{54}H^{22}O^{34},2BaO$).

Strontianerde verhält sich zur Gerbsäure wie Baryterde. BERZELIUS.

Gerbsaurer Kalk. — Ueberschüssige Kalkmilch fällt wässrige Gerbsäure fast vollständig als unlösliches basisches Salz. BERZELIUS. Chlorcalciumlösung fällt wässrige Gerbsäure nicht, WACKENRODER, aber scheidet aus der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Säure das neutrale Salz, das sich beim Waschen wieder löst. BERZELIUS. Der Niederschlag wird rasch blaugrün, dann braun; der aus gerbsauren fixen Alkalien gefällte weisse Niederschlag löst sich fast ganz in Wasser und leicht in Essigsäure. WACKENRODER.

Gerbsaure Magnesia. — Magnesiahydrat und *Magnesia alba* färben sich in wässriger Gerbsäure gelb und fällen fast alle Gerbsäure, eine basische Verbindung bildend. BERZELIUS. FR. MÜLLER.

Gerbsaure Thonerde. — Thonerdehydrat vereinigt sich beim Schütteln mit wässriger Gerbsäure schnell zur unlöslichen Verbindung, PELOUZE, die sich in überschüssiger Gerbsäure löst. BERZELIUS. — Wie Thonerde verhalten sich *Süsserde* und *Yttererde*.

Gerbsaures Titanoxyd. — Aus mit Ammoniak möglichst neutralisirtem salzsaurem Titanoxyd fällt wässrige Gerbsäure gelbrothe Flocken. PFAFF. — Aus sauren Titansäurelösungen fällt Galläpfelaufguss anfangs bräunlichen, bald blassorangeroth werdenden Niederschlag. ROSE.

Galläpfelaufguss färbt *Tantalsäurehydrat* pomeranzengelb, und fällt die Tantalsäure mit derselben Farbe aus ihren sauren und alkalischen Lösungen. Der lichtgelbe Niederschlag löst sich in Alkalien. ROSE. — Der Aufguss verändert *scheelsaure Alkalien* nicht, aber Säurezusatz erzeugt in dem Gemisch dicken, chocoladebraunen Niederschlag. — Er färbt *molybdänsaure Alkalien* tief blutroth, auf Zusatz von Salzsäure entsteht blutrothe Fällung, die sich in viel Wasser löst. ROSE.

Mit *Vanadoxydsalzen* erzeugt wässrige Gerbsäure ein tintenfarbiges Gemisch, welches bei ruhigem Stehen einen voluminösen schwarzen Niederschlag aus einer bläulichen Flüssigkeit absetzt. — Mit *vanadsauren Alkalien* gibt Galläpfelaufguss erst grüne, dann tintenschwarze Färbung; das Gemisch mit viel Wasser verdünnt gibt eine klare dunkelblaue Flüssigkeit, die sich an der Luft allmählich grünt. Das conc. Gemisch kann als Tinte gebraucht werden, aber hält sich nicht an der Luft, wo das Schwarzblau durch Oxydation in Grün übergeht. Die Schrift ist dauerhaft und nicht durch Salzsäure, Chlor oder Alkalien, aber durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Chlor und Alkalien (oder durch Salpetersäure, KR.) zerstörbar. BERZELIUS.

Chromoxydhydrat bildet mit wässriger Gerbsäure eine unlösliche Verbindung, die auch beim Versetzen von Chromoxydsalzen mit Gerbsäure niederfällt. BERZELIUS. Galläpfelaufguss fällt Chromoxydsalze nicht. ROSE. *Uranoxyd* verhält sich gegen Gerbsäure wie Chromoxyd. BERZELIUS. Galläpfelaufguss fällt aus neutralen Uranoxydsalzen rothbraunen Niederschlag. ROSE. — Der Aufguss verändert weder die *arsenigsauren*, noch die *arsensauren* Salze. ROSE.

Gerbsaures Antimonoxyd. — Wässrige Gerbsäure fällt aus Brechweinstein dicken weissen Niederschlag, der sich beim Waschen mit Wasser theils löst, theils milchig vertheilt durchs Filter geht. BERZELIUS. Der weisse gallertartige, sehr schwer lösliche Niederschlag ist $3(C^{18}H^{8}O^{12})$, SbO^3, PELOUZE, oder nach STRECKER's Formel der Gerbsäure $C^{54}H^{22}O^{34}, SbO^3, 2HO$. Ueber das Verhalten von Gerbsäure zu Brechweinstein vergl. BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl. 6, 229).

Die *Tellursalze* werden durch Galläpfelaufguss gelb gefällt.

Gerbsaures Wismuthoxyd. — Die Wismuthsalze werden durch Galläpfelaufguss gelb gefällt. — Man zerlegt 44 Th. krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd mit wenig überschüssigem kohlensauren Natron und vermischt den ausgewaschenen Niederschlag mit 20 Th. Gerbsäure. Die Verbindung hält 53 Proc. Wismuthoxyd und 47 Proc. Gerbsäure. CAP (*Pharm. Viertelj.* 8, 589).

Gerbsaures Zinkoxyd. — Weisser Niederschlag, der aus Zinkoxydsalzen durch gerbsaure Alkalien gefällt wird. WACKENRODER. — HELM (*N. Br. Arch.* 106, 26; *Pharm. Viertelj.* 11, 99) versetzt die Lösung von 6 Unzen Zinkvitriol in 4 Pfund Wasser mit nicht überschüssigem Ammoniak, so lange noch ein Niederschlag entsteht, sammelt, wäscht und rührt ihn mit 3 1/6 Unzen Gerbsäure und Wasser zusammen, erhitzt zum Kochen, lässt abtropfen und trocknet. Gelblich weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Gerbsaures Kadmiumoxyd. — Heisse wässrige Gerbsäure fällt aus Kadmiumsalzen weissen, nach dem Trocknen grüngelben Niederschlag, der bei 100° wasserfrei wird und 21,4 Proc. CdO hält. Unlöslich in Wasser und Weingeist. SCHIFF.

Gerbsaures Zinnoxydul. — Zinnoxydulhydrat nimmt Gerbsäure aus der wässrigen Lösung auf; die Zinnoxydulsalze werden durch Gerbsäure gefällt. BERZELIUS. Die aus wässriger Gerbsäure gefällten weissen Flocken lösen sich leicht in überschüssigem Einfach-Chlorzinn, die aus gerbsaurem Natron gefällten sehr wenig. WACKENRODER. — *Zinnoxydhydrat* entfärbt Galläpfelaufguss beim Digeriren und scheint alle Gerbsäure aufzunehmen. PROUST. DAVY. Galläpfelaufguss fällt salzsaures Zinnoxyd. WUTTIG.

Gerbsaures Bleioxyd. — Gerbsäure verliert beim Erhitzen mit überschüssigem Bleioxyd auf 120 bis 140° 4,1 bis 4,4 Proc. Wasser (3 At. = 4,4 Proc.). STRECKER. Ein Theil der Gerbsäure entgeht leicht der Verbindung mit Bleioxyd und kann dann aus der getrockneten Masse durch Wasser ausgezogen werden, ein anderer Theil wird durch den Zutritt der Luft verändert. STRECKER. MULDER erhielt bei 3 Versuchen 2,3 bis 3,0 Proc. Wasserverlust, bei einem 4. Versuch 4,5, bei einem 5. 7 Proc. — Bleioxydhydrat entzieht die Gerbsäure ihrer wässrigen Lösung. BERZELIUS. In conc. wässriger Gerbsäure lösen sich ziemlich beträchtliche Mengen Bleioxydhydrat, die durch Wasserzusatz grösstentheils gefällt werden. RITTER.

Durch Fällen von wässriger Gerbsäure mit Bleizucker können Salze mit einem von 34,12 bis 64 Proc. wechselnden Gehalt an Bleioxyd erhalten werden, unter denen sich 3 eigenthümliche Bleisalze, übrigens Mischungen dieser unter einander befinden. STRECKER. MULDER erhielt unter verschiedenen Umständen 5 Salze, bei 120° auf 1 At. Gerbsäure ($C^{28}H^{9}O^{17}$ nach MULDER) 3/2, 2, 3, 4 und 5 At. Bleioxyd haltend. Durch Fällen von Gerbsäure oder von gerbsaurem Kali mit Bleiessig wird ein basisches Salz erhalten, das sich beim Waschen gelbgrün färbt. BERZELIUS. Alle Bleisalze sind im frischgefällten Zustande gelb, mit Ausnahme

des neutralen (drittel-sauren) Salzes. Ihre organische Subsanz zeigt bei 120° die der Formel $C^{54}H^{19}O^{31}$ entsprechende Zusammensetzung, bei weiterem Erhitzen wird kein Wasser entwickelt, aber bei 150° das Salz zerstört. Sie sind schwierig auszuwaschen und nehmen dabei Sauerstoff aus der Luft auf, sich von der Oberfläche aus dunkler färbend. STRECKER.

a. *Mit 9 oder 10 At. Bleioxyd.* — Giesst man wässrige Gerbsäure in kochenden wässrigen Bleizucker, so dass ein Theil des Bleizuckers im Ueberschuss bleibt und das Filtrat noch durch Gerbsäure gefällt wird, und lässt das Gemenge bei Gegenwart von viel freier Essigsäure $^1/_4$ Stunde kochen, so wird ein gelbliches Pulver erhalten, das bei 100° weissgrau wird und 20,24 Proc. C, 1,11 H und 63,0 bis 64,09 Proc. PbO hält. LIEBIG. (*Ann. Pharm.* 26, 128). Dieses ist nach STRECKER das Salz $C^{54}H^{19}Pb^3O^{34},6PbO$ (Rechnung 20,25 Proc. C, 1,19 H, 13,50 O und 63,06 Proc. PbO). — Der aus überschüssigem kochenden Bleizucker durch verdünnte wässrige Gerbsäure gefällte Niederschlag, nach einigen Minuten Kochens gesammelt und im Vacuum getrocknet, verlor bei 120° 1,54 Proc. Wasser (3 At. Wasser = 1,5 Proc.) und hielt dann 64,7 Proc. Bleioxyd, der Formel $C^{54}H^{19}Pb^3O^{34},7PbO$ entsprechend. Nimmt beim Trocknen langsam Kohlensäure aus der Luft auf. STRECKER.

	Im Vacuum.		STRECKER.
54 C	324	18,64	18,2
22 H	22	1,26	1,0
34 O	272	15,65	17,1
10 PbO	1120	64,45	63,7
$C^{54}H^{19}Pb^3O^{34},7PbO + 3 Aq.$	1738	100,00	100,0

b. *Mit 6 At. Bleioxyd.* — Man fällt lauwarme wässrige Gerbsäure durch überschüssigen Bleizucker und wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser. Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 120° 2,2 Proc. an Gewicht (3 At. Wasser = 2,1 Proc.). STRECKER.

	Im Vacuum.		STRECKER. Mittel.
54 C	324	25,11	24,85
22 H	22	1,71	1,40
34 O	272	21,09	20,95
6 PbO	672	52,09	52,80
$C^{54}H^{19}Pb^3O^{34},3PbO+3Aq.$	1290	100,00	100,00

c. *Mit 3 At. Bleioxyd.* — Fällt man wässrige Gerbsäure mit Bleizucker, so entsteht ein weisser Niederschlag, der an der Luft dunkler wird. Dieser gibt an kochendes Wasser Gerbsäure ab und lässt neutrales gerbsaures Bleioxyd zurück, das mit Ammoniak schleimig und dunkler wird, ohne seinen Gehalt an Bleioxyd (34,21 Proc.) zu verändern. Er hält nach Abzug des Bleioxyds 51,50 Proc. C, 3,79 H und 44,71 O, BERZELIUS, und ist nach STRECKER $C^{54}H^{19}Pb^3O^{34} + 4HO$. Der durch Bleizucker oder salpetersaures Bleioxyd aus überschüssiger wässriger Gerbsäure gefällte Niederschlag hält bei 120° 32,86 Proc. C, 2,81 H und 33,79 bis 34,27 PbO. PE-

LOUZE. STRECKER gibt die Formel $C^{54}H^{19}Pb^{3}O^{34} + 5HO$, die 33,33 Proc. C, 2,47 H, 34,57 PbO und 29,63 O erfordert. — Man setzt zu wässriger Gerbsäure in der Kälte oder bei 40 bis 50° verdünnte Bleizuckerlösung, so dass noch ein Theil der Gerbsäure in Lösung bleibt. Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 120° 2,8 Proc. Wasser (3 At. = 2,83 Proc.). STRECKER.

	Bei 120°.		STRECKER.
54 C	324	34,95	33,7
19 H	19	2,06	1,9
31 O	248	26,75	28,2
3PbO	336	36,24	36,2
$C^{54}H^{19}Pb^{3}O^{34}$	927	100,00	100,0

Aus *Eisenoxydulsalzen* fällt wässrige Gerbsäure nur bei grosser Concentration weissen gallertartigen Niederschlag, der sich bei Wasserzusatz löst. BERZELIUS.

Gerbsaures Eisenoxyd. — Eisenoxydsalze liefern mit wässriger Gerbsäure bei grosser Verdünnung eine dunkelblaue, durchsichtige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit unter Absatz dunkler Flocken dunkelgrün wird; bei noch stärkerer Verdünnung erscheint das Gemisch sogleich dunkelgrün, ohne etwas fallen zu lassen. BERZELIUS. — Die blauschwarze Färbung geht schnell in Braungrün, dann in Olivengrün, endlich in Grünbraun über, wobei sich die Flüssigkeit um so rascher aufhellt, je mehr das Eisensalz vorwaltet; bei essigsaurem Eisenoxyd ist jedoch die violettschwarze Färbung bleibend. PFAFF. Die blauschwarze Färbung der Eisenoxydsalze geht durch stärkere Säuren, besonders durch Tartersäure in Grün, durch Alkalien in Roth über, GEIGER; aber stellt man die durch Säuren veränderte Flüssigkeit 24 Stunden hin, giesst vom Niederschlage ab und fügt zu diesem reines Wasser, so wird die Flüssigkeit wieder schwarz; die grüne Färbung ist also durch Mischung des gelben tartersauren Eisenoxyd's mit dem gerbsauren Eisenoxyd entstanden. BERZELIUS (*Mag. Pharm.* 31, 362). — Die Eisenoxydsalze werden durch Einwirkung der Gerbsäure sofort theilweis reducirt, vollständig beim Sieden. WACKENRODER.

Fällt man wässrige Gerbsäure durch Eingiessen von schwefelsaurem Eisenoxyd, so hält der Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen bei 120° 12,02 Proc. Eisenoxyd. PELOUZE. STRECKER gibt die Formel $C^{54}H^{19}O^{31},Fe^{2}O^{3}$ (Rechnung 11,92 $Fe^{2}O^{3}$). WITTSTEIN fand den Gehalt des Niederschlages an Eisenoxyd sehr wechselnd, nur aus Eisenvitriol und wässriger Gerbsäure erhielt er beim Aussetzen an die Luft eine constante Verbindung.

a. Vermischt man die Lösung von 2 At. Eisenvitriol mit 1 At. wässriger Gerbsäure und setzt das Gemenge unter öfterem Umrühren 6 Wochen oder länger der Luft aus, so hält der dunkelindigblaue Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen bei 100° 8,4 Proc. $Fe^{2}O^{3}$, von dem ein kleiner Theil als Oxydul zugegen ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit aufs Neue der Luft ausgesetzt, bildet mehr Niederschlag von gleichem Gehalt an Oxyd. Im Filtrat ist keine Gallussäure. WITTSTEIN.

b. Setzt man zu wässriger Gerbsäure schwefelsaures Eisenoxyd, so dass das Filtrat sich noch mit Eisensalz trübt, so hält der dunkelblaue Niederschlag sehr wenig Oxydul und liefert beim Glühen 14,90 Proc. $Fe^{2}O^{3}$. — Setzt man umgekehrt zu schwefelsaurem Eisenoxyd Gerbsäure, so lange Fällung erfolgt, so liefert der Niederschlag 15,4 Proc. $Fe^{2}O^{3}$. Das schwarzgrüne Filtrat hält

Eisenoxydul, dessen Menge beim Kochen zunimmt, aber erst nach Zusatz von mehr Gerbsäure lässt sich alles Oxyd zu Oxydul reduciren. WITTSTEIN.

c. Fügt man 1 At. essigsaures Eisenoxyd zu 1 At. wässriger Gerbsäure (C^{54}), so hält der schwarzblaue Niederschlag nach dem Waschen mit kaltem Wasser bei 100° 18,75 Proc. Eisenoxyd, aber etwas überschüssige Gerbsäure, nach deren Ausziehen mit Aether 100 Th. 20,15 Proc. Eisenoxyd liefern. Uebrigens ist etwas Oxydul im Niederschlage. — Das von c ablaufende Filtrat lässt beim Verdunsten dunkelblauen, harzigen, sehr herben Rückstand, völlig mit dunkelblauer Farbe in Wasser und Weingeist löslich. Diesem entzieht Aether Gerbsäure, wodurch er seine Löslichkeit in Wasser und Weingeist fast ganz verliert, fast schwarz wird und jetzt bei 100° 13,4 Proc. Oxyd hält. WITTSTEIN.

d. Tropft man zu sehr verdünntem essigsaurem Eisenoxyd wässrige Gerbsäure, bis sie keinen Niederschlag mehr erzeugt, so verliert die Flüssigkeit ihre gelbrothe Farbe und wird farblos, der Niederschlag ist mehr braun als blau, nach dem Trocknen schwarz und liefert nach dem Trocknen bei 100° von 42,85 bis 56,25 wechselnde Mengen Oxyd, von dem ein Theil als Oxydul zugegen. — Wird umgekehrt zur Gerbsäure essigsaures Eisenoxyd gesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, so ist auch hier das Filtrat farblos. Der Niederschlag liefert 25 Proc. Fe^2O^3, von dem $^1/_{76}$ als Oxydul vorhanden. WITTSTEIN.

Vergl. über gerbsaures Eisenoxyd ferner WINCKLER (*Repert.* 65, 77), COLLOMB (*Rev. scient.* 16, 477), WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 27, 269), GEISELER (*N. Br. Arch.* 89, 165).

Die *Kobaltsalze* werden durch Galläpfelaufguss gelbweiss, die *Nickelsalze* grünlichweiss gefällt.

Gerbsaures Kupferoxyd. — Kupferoxydhydrat entzieht die Gerbsäure der wässrigen Lösung. BERZELIUS. — Wird durch doppelte Zersetzung in graubraunen Flocken erhalten, die bei vorwaltender Gerbsäure röthlichweiss, bei vorwaltendem Kupfersalz bräunlichgrau werden. Wird von Kali unter Ausscheidung von Kupferoxydul gelöst, von Ammoniak nur bei Ueberschuss von Gerbsäure vollständig, letztere Lösung wird durch Hydrothion nicht verändert. WACKENRODER.

Gerbsaures Quecksilberoxydul. — Quecksilberoxydul entzieht Gerbsäure ihrer wässrigen Lösung, die Quecksilberoxydulsalze werden durch Gerbsäure gefällt. BERZELIUS. Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt gerbsaures Kali (gelbes, bald grau werdendes, WACKENRODER) anfangs fast weisses Pulver, das beim Stehen dunkelt, nach dem Trocknen gelbbraun erscheint und 44,96 Proc. Hg^2O hält. Löst sich weder in kaltem, noch in heissem Wasser, auch nicht nach Zusatz von Gerbsäure. Wird durch Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak in schwarzes gerbsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak verwandelt, das 76,78 Proc. Hg^2O hält. HARFF.

Gerbsaures Quecksilberoxyd. — Gerbsäure wird durch Quecksilberoxyd aus der wässrigen Lösung gefällt. Sie fällt die Quecksilberoxydsalze, mit Ausnahme des Chlorquecksilbers. BERZELIUS. Sie fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxyd dicken, ziegelrothen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, der beim Stehen schmutziggelb und oxydulhaltig wird. WACKENRODER. Der anfangs lichtgelbe Niederschlag, den gerbsaures Kali aus salpetersaurem Quecksilberoxyd fällt, wird dunkler, beim Trocknen gelbbraun und hält 32,13 Proc. HgO. Er wird beim Uebergiessen mit Aetzammoniak in dunkelbraunes, fast geschmackloses, gerbsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak mit 64,64 Proc. HgO verwandelt. HARFF (*N. Br. Arch.* 5, 294).

Reines und *salpetersaures Silberoxyd* fällen die wässrige Gerbsäure schwarzbraun. BERZELIUS. FR. MÜLLER. — Aus *Zweifach-Chlorplatin* fällt Galläpfelaufguss blassgelbe Flocken. PFAFF.

Gerbsäure löst sich in wasserhaltigem *Weingeist* reichlicher als in absolutem. PELOUZE. — Sie löst sich nach PELOUZE, BOLLEY und LUBOLDT in wasserfreiem *Aether* nur wenig und bleibt damit übergossen nach STRECKER u. A. vollkommen pulvrig, nach MOHR löst sie sich in reichlicher Menge. Mit wasserhaltigem Aether bildet sie nach einigen Augenblicken eine sehr schwere Flüssigkeit, der ähnlich, welche sich bei Darstellung von Gerbsäure nach VII, 897 abscheidet. Von den dort entstehenden beiden Schichten ist die untere aus Gerbsäure gebildet, die das Wasser des Aethers und sehr wenig Aether aufgenommen hat, die obere Schicht hält Aether, wenig Gerbsäure und die mit aufgenommenen fremden Stoffe. PELOUZE. Uebergiesst man bei 110° getrocknete Gerbsäure mit wasserfreiem Aether, so hält die über dem überschüssigen Gerbsäurepulver stehende Lösung nach längerem Schütteln nur 0,206 Proc. bei 5° und 0,384 Proc. bei Mittelwärme gelöst. Fügt man zum Aether $1/2$ Volumprocent Wasser, so zerfliesst die bis dahin pulvrige graugelbe Gerbsäure zum braungrünen Klumpen, auf Zusatz noch einiger Tropfen Wasser zum Syrup. Nach Zusatz von 1 Volumprocent Wasser hält der überstehende Aether 1,2 Proc. Gerbsäure gelöst. Bei fortgesetztem Eintropfen von Wasser in das Gemenge und Schütteln bilden sich 3 Schichten, deren untere syrupartig ist und im Cubiccentimeter 0,297 Gr. Gerbsäure hält. Die mittlere Schicht ist wenig leichter als die unterste und hält im Cubiccentimeter 0,082 Gr. Gerbsäure in viel Wasser und wenig Aether gelöst. BOLLEY (*Ann. Pharm* 115, 63).

Bei 150° getrocknete (rohe) Gerbsäure bleibt beim Uebergiessen mit 10 Th. absolutem Aether pulvrig, während der überstehende Aether 2 bis 3 Proc. feste Bestandtheile, darunter hauptsächlich die der Gerbsäure beigemengten fremden Körper aufnimmt. Wasser, welches sich in der Gerbsäure oder im Aether findet, oder welches man zusetzt, wird von der Gerbsäure begierig verschluckt und macht sie zur zähen Masse oder zum Syrup zerfliessen, der sich nicht mit dem überschüssigen Aether mischt. Versetzt man eine Lösung von 100 Th. Gerbsäure in 100 Th. Wasser mit 150 Th. Aether, so trennt sich die Flüssigkeit nach dem Schütteln bei 18° in der Ruhe in 3 Schichten, deren untere von 1,07 spec. Gew. die Hälfte des Raumes einnimmt und 40,5 Proc. Gerbsäure, 42,2 Aether und 17,3 Wasser enthält. Die mittlere Schicht von 1,02 spec. Gew. hält 14,15 Proc. Gerbsäure, 10,09 Aether und 75,76 Wasser, die obere von 0,752 spec. Gew. hauptsächlich Aether, der wenig feste Bestandtheile und Wasser gelöst hat. — Auch wenn man 20 Gr. Gerbsäure, 39 Gr. Aether und 20 Gr. Wasser durcheinanderschüttelt, werden in der Ruhe 3 Schichten erhalten, deren untere bei wiederholtem Schütteln bei 14,5° auf Kosten der oberen zunimmt, bis sie selbst 36,5, die untere 17,5 Raumtheile erfüllt; die mittlere Schicht erfüllt dabei unverändert 20 Raumtheile. Die untere Schicht mit der Pipette herausgenommen, zeigt sich in 4,5 bis 5,5 Th. Wasser löslich, reichlicher in lauwarmem als in kaltem. Aber fügt man zu dem 3 Schichten bildenden Gemenge Wasser, so bedarf man das 11fache Maass der untern Schicht, um sie zu lösen (wobei auch die obere zu $3/5$ verschwindet), weil das Wasser nur, soweit es Aether zu lösen vermag, die untere Schicht löst. Mit Aether gesättigtes Wasser löst nur $1/50$ der unteren Schicht. Es ist also die untere Schicht wasserhaltige *Gerbsäure*, die Aether gelöst hält, die mittlere *Wasser*, welches Aether und Gerbsäure und die obere *Aether*, der Wasser, Gerbsäure und die fremden Bestandtheile aufgenommen hat. LUBOLDT (*J. pr. Chem.* 77, 357). Dagegen ist nach MOHR (*Ann. Pharm.* 61, 352) die untere der 3 Schichten Gerbsäure in Wasser gelöst, die mittlere Gerbsäure in Aether gelöst. Diese, sowie seine Angabe, dass Gerbsäure in

wasserfreiem Aether zum Syrup zerfliesse und dass durch Zusatz von mehr Gerbsäure der Aether völlig in diesen Syrup verwandelt werde, sind nicht mit den obigen Versuchen vereinbar. Vergl. ferner GUIBOURT und ROBIQUET a. a. O., SANDROCK (*N. Br. Arch.* 72, 265).

Der dickflüssige Syrup, der sich aus dem Gemenge von Gerbsäure, Wasser und Aether am Boden abscheidet, vereinigt sich auf Zusatz von Weingeist mit dem überstehenden Aether zur dünnen filtrirbaren Flüssigkeit. MOHR.

Gerbsäure löst sich in *Aceton* unter Freiwerden von Wärme, die Lösung trocknet zur Gallerte ein und lässt ein Pulver vom Ansehen der Gerbsäure. KNOP.

Gerbsäure mit Aceton und Ammoniak. — Man löst Gerbsäure in 4 bis 5 Th. Aceton, erhitzt zum Sieden und fügt unter Umschütteln wässriges Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Es entstehen zwei Schichten, deren untere man wiederholt mit absolutem Weingeist zerrührt (wobei sie teigig, endlich fest und zerreiblich wird), auf dem Filter sammelt, presst und, bevor sie Wasser aus der Luft aufnimmt, über Vitriolöl stellt. Die nach 48 Stunden spröde gewordene Masse zerreibt man und trocknet 4 Wochen über Chlorcalcium. — Weisses oder bräunliches Pulver, luftbeständig, vom Geschmack und übrigem Verhalten der Gerbsäure. Löst sich in Wasser, nicht in absolutem Weingeist. Hält 49,2 bis 50,15 Proc. C, 4,7 bis 5,55 H, 2,8 bis 3,5 N, woraus KNOP die Formel $C^{42}H^{25}NO^{26} = 2(C^{18}H^{8}O^{12}) + C^{6}H^{6}O^{2} + NH^{3}$ berechnet. KNOP (*Chem. Centr.* 1860, 278; Ausz. *Chim. pure* 2, 372). Bis Aceton in der Verbindung nachgewiesen, möge es gestattet sein, sie für gerbsaures Ammoniak (VII, 889) zu halten. KR.

Gerbsäure verbindet sich nicht mit *Harnstoff*. HLASIWETZ (*Wien. Acad. Ber.* 20, 208). — Sie löst sich selbst in siedendem *Picamar* (VII, 610) nicht auf. REICHENBACH (*Schw.* 68, 355). — Sie löst sich in 6 Th. *Glycerin*, CAP u. GAROT (*N. J. Pharm.* 26, 81; *Pharm. Viertelj.* 4, 271), in *Bittermandelöl* fast nach jedem Verhältniss, aus der an der Luft sich bräunenden Lösung scheiden sich nur langsam Krystalle von Benzoesäure. KNOP. Sie löst sich nicht in anderen flüchtigen und fetten *Oelen*.

Gerbsäure fällt die *Alkaloïde* aus ihren Salzlösungen. Vergl. IV, 157. — Sie fällt *Stärkmehllösung* und *Eiweiss*. — Sie fällt aus *Leimlösung* weissen, im Ueberschuss des Leims, besonders in der Wärme löslichen Niederschlag, der bei Ueberschuss von Gerbsäure als graue, sehr elastische, nicht völlig unlösliche Haut erscheint. Zusatz von viel Kochsalz macht den gerbsauren Leim ganz, WACKENRODER, oder fast ganz unlöslich. FR. MÜLLER. — Sie vereinigt sich mit der thierischen *Haut* [aber nicht in Verhältnissen, die sich auf Atomverhältnisse zurückführen lassen, KNAPP (*Dingl.* 149, 305 und 378)] zu lohgaarem Leder.

Anhang zu Galläpfelgerbsäure.

A. *Moringerbsäure und Morin.*

Moringerbsäure.



$C^{18}H^{8}O^{10}$?

R. WAGNER (1850). *J. pr. Chem.* 51, 82; Ausz. *Pharm. Centr.* 1851, 33; *Ann. Pharm.* 76, 347; *Chem. Gaz.* 1851, 21; *N. J. Pharm.* 19, 149. — *J. pr. Chem.* 52, 449; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 315; *Pharm. Centr.* 1851, 385 und 406; *N. J. Pharm.* 22, 66; *Compt. chim.* 1851, 104.

Acide morintannique. — Verschieden von der *Acide moringique* WALTER's (*Compt. rend.* 22, 1143). Nach DELFFS (*N. Jahrb. Pharm.* 14, 166;

Lieb. Kopp. 1860, 278) ist Moringerbsäure ein Gemenge eines gelben unkrystallisirbaren Gerbstoffs mit Morin und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser in farbloses Morin verwandeln.

Vorkommen. Im Gelbholz von *Maclura tinctoria* (VIII, 76). Die Ablagerung in der Mitte der Blöcke besteht grösstentheils aus dieser Säure.

Bildung. Rufimorinsäure geht beim Kochen mit wässrigen Alkalien oder Barytwasser in Moringerbsäure über.

Darstellung. Man spaltet die Blöcke der Länge nach und trennt mittelst des Meissels die in der Mitte abgelagerten schmutziggelben, hier und da fleischrothen Stücke von rothbraunem, krystallisch-blättrigem Bruch. Diese werden zur Reinigung wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt, dann in mehr kochendem salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Die beim Erkalten durch Abscheidung von röthlichem Harz sich trübende Lösung wird wiederholt filtrirt, bis sie klar bleibt, dann sich selbst überlassen, wo sich die Säure langsam als hellgelbes Krystallpulver abscheidet.

Eigenschaften. Hellgelbes Pulver, aus mikroskopischen blassgelben, durchsichtigen Nadeln bestehend. Schmeckt süsslich, zusammenziehend, wie die innere Rinde der Wallnuss. Röthet Lackmus.

	Bei 100°.		WAGNER. Mittel.
18 C	108	55,10	55,17
8 H	8	4,08	4,41
10 O	80	40,82	40,42
$C^{18}H^{8}O^{10}$	196	100,00	100,00

Isomer mit Morin. — GERHARDT (*Traité* 3, 889) hält auch die Formeln $C^{28}H^{12}O^{16}$ oder $C^{58}H^{26}O^{30}$ für möglich. HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 107, 247) vermuthet die Formel $C^{14}H^{6}O^{8}$ und Homologie der Moringerbsäure mit Lecanorsäure (VI, 293) und Everninsäure. HLASIWETZ' Formel würde das Zerfallen in Kohlensäure und Brenzkatechin erklären. $C^{14}H^{6}O^{8} = 2CO^{2} + C^{12}H^{6}O^{4}$. — Ueber die Formel der Moringerbsäure vergl. ferner LAURENT (*Compt. rend.* 35, 161) und WAGNER's Entgegnung (*J. pr. Chem.* 57, 441), sowie STRECKER (*Ann. Pharm.* 90, 372).

Zersetzungen. 1. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt im Metallbade bei 200°, gibt bei 250° stark sauer reagirendes Wasser aus und verwandelt sich in eine braunschwarze Flüssigkeit, die sich bei 270—300° völlig zersetzt, und unter Entwicklung von viel Kohlensäure ein braunes Gemenge von Carbolsäure und krystallisch erstarrendem Brenzkatechin (V, 785) übergehen lässt. WAGNER hielt anfangs die Einerleiheit der Krystalle mit Brenzkatechin für zweifelhaft, aber EISSFELDT (*Ann. Pharm.* 92, 106) bestätigte sie. — Mit überschüssigem Kalk destillirt, liefert Moringerbsäure in Wasser lösliche Flüssigkeit, die Brenzkatechin hält. — 2. Wässrige Moringerbsäure entwickelt nach dreimonatlichem Stehen im verschlossenen, dem Sonnenlichte ausgesetzten Gefässe Geruch und Geschmack nach Carbolsäure und lässt davon beim Destilliren übergehen. — 3. Moringerbsäure bildet beim Zusammenreiben mit *Vitriolöl* braungelbe Lösung, die nach längerem Stehen ziegelrothe Rufimorinsäure absetzt, beim Erhitzen schweflige Säure und starken Geruch nach Carbolsäure entwickelt. Dabei wird kein Zucker, oder bei sehr langem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur

eine Spur gebildet. WAGNER (*J. pr. Chem.* 57, 442 und 61, 504). — 4. *Chlor* bildet beim Einleiten in wässrige Moringerbsäure braunes Harz. — 5. Entwickelt bei fortgesetztem Kochen mit concentrirter *Salzsäure* Geruch nach Carbolsäure und zersetzt sich völlig unter Abscheidung von Moder. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht rothe Lösung, aus der sich nach einigen Tagen Rufimorinsäure abscheidet. — 6. Bildet mit kochender verdünnter *Salpetersäure* ein braunes, leicht in heissem Weingeist lösliches Harz und Oxalsäure. Die rothbraune Lösung in concentrirter Salpetersäure gibt beim Abdampfen blassgelbe Tafeln von Styphninsäure (V, 693). — 7. Die dunkelgelbe Lösung von Moringerbsäure in *reinen* oder *kohlensauren Alkalien* wird an der Luft bald braun, dann braunschwarz. — 8. Detonirt mit *chlorsaurem Kali* zusammengerieben heftig. — 9. Entwickelt beim Zusammenreiben mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* heftig Kohlensäure und wird unter Auftreten von Ameisensäure völlig zerstört. — 10. Beim Kochen von wässriger Moringerbsäure mit *Bleisuperoxyd* wird dieses rothgelb, die Flüssigkeit entfärbt sich, hält nur eine Spur Blei gelöst und das gebildete unlösliche Bleisalz liefert beim Zerlegen durch Hydrothion eine huminartige Säure. Trocknes Bleisuperoxyd entzündet sich beim Zusammenreiben mit Moringerbsäure unter Funkensprühen mit stechendem Geruch. — 11. Wird durch *Chromsäure* unter Geruch nach Carbolsäure völlig zerstört und bildet beim Erhitzen mit wässrigem 2fach-chromsauren Kali rothbraunen Niederschlag. — 12. Scheidet beim Erhitzen mit wässrigem *essigsauren Kupferoxyd* Kupferoxydul ab, reducirt *Einfach-Chlorquecksilber* nach dem Erhitzen mit Kalilauge zu Oxydul, *kohlensaures Silberoxyd* schon in der Kälte, *salpetersaures Silberoxyd* nach dem Kochen mit Ammoniak, *Dreifach-Chlorgold* in der Kälte. — 13. Entwickelt beim Kochen mit *Blutlaugensalz* Blausäure und scheidet gelbbraune Flocken ab. Bei längerem Kochen mit rothem *Cyaneisenkalium* scheidet sich unter Entwicklung von viel Blausäure Berlinerblau aus.

Verbindungen. Moringerbsäure löst sich in 6,4 Th. *Wasser* von 20° und 2,14 Th. kochendem Wasser mit gelber Farbe. — Die wässrige Säure wird durch *Phosphorsäure*, *Schwefelsäure*, *Salzsäure* und *Arsensäure* nicht verändert, und unterscheidet sich dadurch von der Gallengerbsäure. Die mit *Borsäure* versetzte Lösung der Säure in kochendem Wasser gibt beim Erkalten aus äusserst feinen Blättchen bestehende Gallerte.

Die Säure treibt nicht in der Kälte, aber beim Kochen aus kohlensauren Alkalien und Erden die Kohlensäure aus, ebenso aus Cyankalium die Blausäure. Sie löst sich in *reinen* und *kohlensauren Alkalien* mit dunkelgelber Farbe.

Moringerbsaurer Kalk. — Man kocht wässrige Moringerbsäure mit kohlensaurem Kalk, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, filtrirt kochend, sammelt die sich nach einigen Stunden absetzenden gelbbraunen Flocken auf dem Filter, löst sie in Weingeist und fällt das Filtrat durch Eingiessen in die 10fache Menge Wasser. Die niederfallenden mikroskopischen gelben Krystalle halten nach

dem Pressen und Trocknen bei 100° 7,7 Proc., nach nochmaligem Umkrystallisiren 7,18 Proc. Kalk ($CaO,2C^{18}H^{6}O^{8}+HO=7{,}12$ Proc. CaO). — Dem Morin-Kalk (VII, 903) im Aussehen und Verhalten beim Erhitzen und gegen Lösungsmittel ganz ähnlich, aber wird durch wässriges salzsaures Eisenoxyd schwarzgrün gefällt, während Morin-Kalk dadurch geröthet wird.

Moringerbsäure fällt *Brechweinstein* gelbbraun, *Einfach-Chlorzinn* rothgelb.

Moringerbsaures Bleioxyd. — a. *Halb?* — Wird kochende wässrige Moringerbsäure durch Bleiessig gefällt, so hält der chromgelbe, nicht krystallische Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen 56,9 bis 57,5 Proc. Bleioxyd ($2PbO,C^{18}H^{6}O^{8}=55{,}5$ Proc. PbO).

b. *Dreiviertel?* — 1. Man fällt die wässrige Säure mit Bleizucker, löst den chromgelben Niederschlag in kochendem Wasser und sammelt das beim Erkalten niederfallende citrongelbe Krystallpulver. Die filtrirte Mutterlauge setzt bei längerem Stehen Flocken von veränderlicher Zusammensetzung ab, die bei zu langem Kochen allein erhalten werden. — 2. Kocht man Bleioxydhydrat mit der wässrigen Säure und filtrirt heiss, so werden ebenfalls Krystalle erhalten, während die Mutterlauge sich durch theilweise Zersetzung bräunt. — Wird auch durch verdünnte Salpetersäure dunkelbraun gefärbt.

	Bei 100°.		WAGNER.
54 C	324	32,17	32,01
21 H	21	2,08	2,17
27 O	216	21,45	21,65
4 PbO	446	44,30	44,27
$3C^{18}H^{7}O^{9},4PbO$	1007	100,00	100,00

GERHARDT (*Traité* 3, 891) zerlegt diese Formel in $3C^{36}H^{12}Pb^{2}O^{16} + 2PbO,HO + 4Aq$.

Wässrige Moringerbsäure gibt mit *schwefelsaurem Eisenoxydoxydul* grünschwarzen Niederschlag, in Essigsäure mit gelbbrauner Farbe löslich. — Sie fällt aus überschüssigem *salzsaurem Eisenoxyd* schwarzgrünen Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen bei 100° 13,2 Proc. Eisenoxyd hält ($Fe^{2}O^{3},3C^{18}H^{5}O^{7}=$ 13,8 Proc. $Fe^{2}O^{3}$). — Sie fällt *Einfach-Chlorzinn* gelbbraun, *Zweifach-Chlorplatin* nach einiger Zeit in gelben Flocken.

Löst sich leicht in *Holzgeist*, *Weingeist* und *Aether*. Die concentrirte ätherische Lösung ist bei auffallendem Lichte grünlich, bei durchfallendem gelbbraun. — Löst sich nicht in *Steinöl*, *Terpenthinöl* und *fetten Oelen*. — Wird durch *Leimlösung* völlig gefällt. WAGNER.

Rufimorinsäure.



$C^{14}H^{7}O^{8}$?

WAGNER. *J. pr. Chem.* 52, 462.

Bildung. Beim Auflösen von Moringerbsäure in Vitriolöl, oder beim Kochen mit Salzsäure. Dabei entwickelt sich ausser Spuren von schwefliger Säure kein Gas.

Darstellung. 1. Man reibt gepulverte Moringerbsäure mit Vitriolöl zusammen, sammelt die nach längerem Stehen abgeschiedene ziegelrothe Masse, wäscht sie mit kaltem Wasser, bis dieses kaum noch Lackmus röthet, löst in der kleinsten Menge kochenden Weingeist, verdunstet aus dem Filtrat den meisten Weingeist und fällt durch Eingiessen in die 50fache Menge kalten Wassers. Die voluminösen rothen Flocken werden auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und ohne Erwärmen

getrocknet. Bei grösseren Mengen vereinigt sich der Niederschlag zur zähen Masse, die leicht Schwefelsäure einschliesst, daher man besser mit kleinen Mengen arbeitet. — 2. Man verdünnt die durch Digeriren von Moringerbsäure mit Vitriolöl erhaltene rothe Lösung mit Wasser, neutralisirt genau mit kohlensaurem Natron, säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an, fällt mit kochender Lösung von essigsaurem Kupferoxyd und zerlegt den rothbraunen Niederschlag unter Wasser durch Hydrothion, wo die meiste Rufimorinsäure beim Schwefelkupfer bleibt, durch kochenden Weingeist ausgezogen und durch Verdunsten dieser Lösung erhalten werden kann.

Eigenschaften. Dunkelrothe, zum schön rothen Pulver zerreibliche Masse. Reagirt in Lösung schwach sauer.

	Bei 100°.		WAGNER. Mittel.
14 C	84	54,19	54,29
7 H	7	4,52	4,54
8 O	64	41,29	41,17
$C^{14}H^7O^8$	155	100,00	100,00

Vielleicht einerlei mit Carminsäure. WAGNER.

Zersetzungen. 1. Wird bei 130° nicht verändert, aber entwickelt bei stärkerem *Erhitzen* Dämpfe, die sich zum Theil zu farblosen Krystallen von Brenzkatechin (V, 785) verdichten. — 2. Wird durch wässriges *Chlor* in braune Flocken verwandelt. — 3. Bildet mit heisser *Salpetersäure* gelbe Lösung, welche Oxalsäure und eine von der Pikrinsäure verschiedene Säure hält. — 4. Die dunkelrothe Lösung in *Kalilauge* oder *Barytwasser* wird beim Kochen dunkelgelb, wobei die Rufimorinsäure in Moringerbsäure und deren Zersetzungsproducte durch Alkalien übergeht.

Verbindungen. Löst sich wenig in *Wasser*, aber bei Gegenwart der kleinsten Menge Ammoniak nach jedem Verhältniss. — Bildet mit *Vitriolöl* rothe Lösung, durch Wasser nur einem kleinen Theil nach fällbar. — Löst sich in *Salzsäure*.

Löst sich in *reinen* und *kohlensauren Alkalien* mit weinrother Farbe, die bei Gegenwart von Moringerbsäure Stich ins Gelbe zeigt. Die carminrothen Lösungen entfärben sich an der Luft nur sehr langsam. Weingeistiges Kali fällt aus weingeistiger Rufimorinsäure dunkelrothen und zähen Niederschlag. — Bildet mit *salzsaurem Baryt*, mit *Alaun* oder *Einfach-Chlorzinn* nach Zusatz von Ammoniak dunkelrothe Lacke.

Rufimorinsaures Bleioxyd. — Die Säure fällt Bleizucker dunkelroth, salpetersaures Bleioxyd kirschroth. — Man fällt weingeistige Säure mit weingeistigem Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist und trocknet bei 100°. — Dunkelscharlachrothes Krystallpulver, nicht in Wasser und Weingeist, aber mit gelbrother Farbe in Essigsäure, mit carminrother in Kalilauge löslich. Hält 59,1 bis 59,4 Proc. PbO, ist also wohl 2PbO, $C^{14}H^7O^8$ (Rechnung 59,1 Proc. PbO).

Rufimorinsäure färbt *salzsaures Eisenoxyd* grün, ohne Fällung.

Rufimorinsaures Kupferoxyd. — Die Säure fällt aus essigsaurem Kupferoxyd braunrothe Flocken, die nach dem Waschen und Trocknen bei 100° im Mittel 27,7 Proc. Kupferoxyd halten, also 3CuO, $2C^{14}H^7O^8$ sind (Rechnung = 27,75 Proc. CuO).

Rufimorinsäure fällt *salpetersaures Quecksilberoxydul* braunroth, *Quecksilberoxyd* röthlich. Sie fällt *salpetersaures Silberoxyd* nicht.

Löst sich leicht in *Weingeist*, sehr wenig in *Aether*.

Morin.



$C^{18}H^8O^{10}$.

Chevreul (1830). *J. Chim. méd.* 6, 158. — *Chimie appliquée à la teinture* 2, 150.

R. Wagner. *J. pr. Chem.* 51, 82; Ausz. *Pharm. Centr.* 1851, 33; *Ann. Pharm.* 76, 347; *Chem. Gaz.* 1851, 21; *N. J. Pharm.* 19, 149. — *J. pr. Chem.* 52, 449; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 315; *Pharm. Centr.* 1851, 385 und 406; *N. J. Pharm.* 22, 66; *Compt. chim.* 1851, 104.

Der gelbe Farbstoff des Gelbholzes von *Maclura tinctoria* (VIII, 76). — Preisser's Angaben (VII, 499) vergl. *Rev. scient.* 16, 57; *J. pr. Chem.* 32, 155.

Darstellung. Man verdunstet den Gelbholzabsud bis auf ein dem angewandten Gelbholz gleiches Gewicht und sammelt nach 1 bis 2 Tagen den gelben Bodensatz auf dem Filter, von dem durch Einengen und Hinstellen des Filtrats noch etwas erhalten wird, während Moringerbsäure gelöst bleibt. Der gelbe Bodensatz nach dem Auspressen in kochendem Weingeist gelöst, scheidet beim Eingiessen dieser Lösung in die 10fache Menge Wasser gelbbraune Flocken von Morin-Kalk aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser, 3- bis 4maliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt werden. Man kocht 100 Th. des so erhaltenen Morinkalks mit 12 Th. Oxalsäurekrystallen und 1500 Weingeist von 75 Proc., filtrirt kochend in die 100fache Menge Wasser, löst das sich als gelbweisses Krystallpulver ausscheidende Morin nochmals in Weingeist, fällt es wieder durch Wasser und trocknet es bei 100° unter Vermeidung von Luftzutritt. Wagner.

Eigenschaften. Weisses Krystallpulver, das sich an (ammoniakhaltiger) Luft schwach gelb färbt. Reagirt in Lösung schwach sauer. Schmeckt schwach bitter, nicht herbe. Wagner.

			Wagner. Mittel.
18 C	108	55,10	55,17
8 H	8	4,08	4,15
10 O	80	40,82	40,68
$C^{18}H^8O^{10}$	196	100,00	100,00

Isomer mit Moringerbsäure (VII, 898).

Zersetzungen. 1. Verliert beim *Erhitzen* auf 180° Wasser, ohne bis 250° sich weiter zu verändern, schwärzt sich gegen 300°, entwickelt viel Kohlensäure und lässt ein Gemenge von Carbolsäure und krystallisch erstarrendem Brenzkatechin (V, 785) übergehen. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit dunkelgelbbrauner Farbe und Geruch nach Castoreum, scheidet beim Erwärmen oder Hinstellen einen rothen Körper ab und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure und Carbolsäure. — 3. Gibt mit concentrirter *Salpetersäure* eine rothe Lösung, die beim Abdampfen unter Entwicklung rother Dämpfe grosse, gelbweisse Tafeln von Styphninsäure absetzt. — 4. Wässriges Morin absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff, aber mit *Ammoniak* versetztes wird an der Luft braun und schwarz, worauf Säuren statt des Morins eine moderartige Materie, vielleicht Metagallsäure (VII, 883) fällen. — 5. Reducirt aus schwefel-

saurem oder essigsaurem *Kupferoxyd* beim Kochen mit Kali Oxydul. Reducirt *salpetersaures Silberoxyd* besonders nach Zusatz von Ammoniak. WAGNER.

Verbindungen. Löst sich in 4000 Th. kaltem, in 1060 Th. kochendem *Wasser.* Löst sich in wässriger *Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure* oder *Weinsäure* ohne Färbung. Löst sich in *Vitriolöl* mit gelber Farbe, durch Wasser fällbar. — Löst sich in wässrigen *reinen* und *kohlensauren Alkalien* mit schön gelber Farbe. Wässriges Morin färbt sich durch Spuren fixer Alkalien, an der Luft durch Absorption von Ammoniak gelb.

Morin mit Baryt. — Wird Morin mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt und Wasser gekocht, so lässt das Filtrat beim Verdunsten rothbraunes Pulver, welches bei 100° im Mittel 22,2 Proc. Baryt hält, etwa der Formel $C^{72}H^{32}O^{40},3BaO$ entsprechend. WAGNER.

Morin mit Kalk. — Der aus dem Gelbholzdecoct erhaltene Morin-Kalk, der sich aus Weingeist in kleinen schwefelgelben Krystallen ausscheidet, verliert bei 100° 2 At. Wasser und hält dann 6,83 Proc. Kalk, ist also $2C^{18}H^{6}O^{8},CaO,HO$ (Rechnung 7,12 Proc. CaO). WAGNER.

Wässriges Morin fällt *Alaunlösung* nach Zusatz von Ammoniak hellgelb.

Morin mit Bleioxyd. — Weingeistiges Morin fällt aus weingeistigem Bleizucker hellgelben Niederschlag, der beim Trocknen schwarzbraun wird und 44,1, 45,6 bis 47,2 Proc. Bleioxyd hält. WAGNER.

Wässriges Morin fällt *Einfach-Chlorzinn* citrongelb. Es fällt *Eisenvitriol* olivengrün, färbt *Anderthalb-Chloreisen* granatroth (bei Gegenwart von Moringerbsäure schwarzgrün).

Morin löst sich leicht in *Weingeist* mit dunkelgelber Farbe, durch Wasser fällbar. — Es löst sich leicht in *Aether.* WAGNER. Es wird aus wässriger Lösung nach CHEVREUL, nicht nach WAGNER, durch *Leimlösung* gefällt.

B. *Gerbsäuren (und verwandte Körper) aus Chinarinden.*

1. Chinagerbsäure.



$C^{14}H^{8}O^{9}$?

BERZELIUS. *Lehrbuch* 3. Aufl. 6, 246.
PELLETIER u. CAVENTOU. *Ann. Chim. Phys.* 15, 337.
R. SCHWARZ. *Wien. Acad. Ber.* 7, 249; *J. pr. Chem.* 56, 76; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 330; *Pharm. Centr.* 1852, 193.

Chinarinden halten eine von der Galiengerbsäure verschiedene Gerbsäure, welche ihnen die Eigenschaften ertheilt, Brechweinstein graugelb zu fällen, Eisenoxydsalze zu grünen und Leimlösung zu fällen; aber einige Chinarinden schwärzen Eisenoxydsalze. BERZELIUS. — Der Gerbstoff aus brauner und rother Chinarinde fällt Eisenoxydsalze dunkelgrün, der aus gelber Chinarinde heller grün. PELLETIER u. CAVENTOU. — SCHWARZ untersuchte aus *China regia* dargestellte Chinagerbsäure.

Darstellung. 1. Man versetzt Chinarindendecoct mit etwas gebrannter Magnesia, wodurch Chinaroth gefällt wird, fällt das Filtrat mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, fällt die vom Schwefelblei (Chinovin und etwas Chinaroth) abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig, löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Essigsäure (wo Chinaroth ungelöst bleibt) und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Der lichtgelbe Niederschlag wird gewaschen, durch Hydrothion zerlegt, vom Schwefelblei abfiltrirt

und das Filtrat aufs Neue mit weingeistigem Bleizucker gefällt. Wird das so erhaltene chinagerbsaure Bleioxyd unter Wasser mit Hydrothion zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuum neben Vitriolöl und einem Gemenge von Eisenvitriol und Kalistücken verdunstet, so bleibt schon etwas veränderte Chinagerbsäure zurück. SCHWARZ. — 2. Man zieht die Rinde bei 60° mit Wasser aus, dem 1 bis 2 Proc. Vitriolöl zugesetzt sind, versetzt das Filtrat mit kohlensaurem Kali, welches eine Verbindung der Chinagerbsäure mit überschüssigem Chinin oder Cinchonin fällt, wäscht diese auf dem Filter mit wenig Wasser, wobei sie sich durch Oxydation eines Theils der Gerbsäure röthet; löst sie dann in verdünnter Essigsäure, wobei der oxydirte Extractivstoff in Verbindung mit Essigsäure zurückbleibt, fällt die Flüssigkeit mit Bleiessig (in der farblosen Lösung bleibt das weiter zu benutzende Chinin und Cinchonin), zersetzt das gefällte chinagerbsaure Bleioxyd durch Hydrothion und verdunstet das Filtrat im Vacuum. BERZELIUS. Oder man kocht den obigen sauren Auszug mit Magnesiahydrat, filtrirt, löst den Rückstand auf dem Filter, der Magnesia, Chinagerbsäure, Chinin und Cinchonin hält, in verdünnter Essigsäure, filtrirt vom Chinaroth ab, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag wie vorhin. BERZELIUS.

Die nach 2 erhaltene Chinagerbsäure kann durch Auflösen in wenig Wasser und Verdunsten des Filtrats im Vacuum, besser noch durch Auflösen in Aether und Verdunsten gereinigt werden. BERZELIUS.

Eigenschaften. Hellgelbe, zerreibliche, sehr hygroskopische Masse, die beim Reiben electrisch wird. Schmeckt säuerlich, sehr herbe, durchaus nicht bitter. BERZELIUS. SCHWARZ.

Berechnung nach SCHWARZ.			SCHWARZ.
42 C	252	44,84	44,75
30 H	30	5,33	5,49
35 O	280	49,83	49,76
$C^{42}H^{30}O^{35}$	562	100,00	100,00

SCHWARZ sieht in der analysirten Substanz ein Gemenge von 2 At. oxydirter Gerbsäure, $C^{14}H^{10}O^{12}$, und 1 At. unveränderter, $C^{14}H^{8}O^{9} + 2$ Aq.

Zersetzungen. 1. Chinagerbsäure färbt sich bei 100° im Kohlensäurestrom dunkelroth und scheidet dann beim Uebergiessen mit Wasser ein rothbraunes Harz ab. SCHWARZ. Sie entwickelt bei der trocknen Destillation schwachen Geruch nach Carbolsäure und lässt ein Destillat übergehen, das sich gegen Alkalien bei Luftzutritt und gegen Eisenchlorid wie Brenzkatechin (v, 787) verhält. SCHWARZ. — 2. Ihre *wässrige* Lösung scheidet beim Verdunsten in der Wärme ein rothbraunes Pulver ab, nach dem Wiederaufnehmen des Rückstandes mit Wasser bleibt eine Verbindung von Chinagerbsäure mit Chinaroth ungelöst, endlich wird die Säure völlig in Chinaroth verwandelt. BERZELIUS. — 3. Verschluckt in wässriger Lösung, besonders nach dem Uebersättigen mit Alkalien oder alkalischen Erden *Sauerstoff* und färbt sich dunkler. BERZELIUS. Dabei entstehen Producte, die als Verbindungen eines Körpers, $C^{12}H^{7}O^{6}$, mit Sauerstoff und Wasser zu betrachten sind. SCHWARZ.

a. Wässrige Chinagerbsäure der Luft ausgesetzt, scheidet auf Zusatz von Wasser eine rothbraune Substanz aus, die gewaschen und bei 100° getrocknet 55,35 Proc. C, 5,68 H und 38,97 O hält, nach SCHWARZ $= C^{36}H^{22}O^{19}$ oder $= 3\ C^{12}H^{7}O^{6} + HO$ (Rechn. 55,38 Proc. C, 5,64 H, 38,98 O).

Aus dem Filtrat schied verdünnte Schwefelsäure ähnliche rothe Flocken, leicht in Weingeist und wenig löslich in Wasser, die bei 100° 38,87 Proc. C, 4,81 H und 56,32 O hielten, nach SCHWARZ = $C^{12}H^9O^{13}$ oder = $C^{12}H^7O^{11}$ + 2 Aq. (Rechn. 38,91 C, 4,86 H, 56,23 O). — b. Chinagerbsäure mit Ammoniak und Luft in Berührung, verschluckt rasch Sauerstoff, entwickelt dann auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure, aber ein kleineres Maass als Sauerstoff verschluckt wurde, und scheidet rothbraune Flocken, wohl von Chinaroth aus. — c. Chinagerbsaures Bleioxyd unter Luftzutritt bei 100° getrocknet, hielt dann in 100 Th. 54,3 Proc. PbO, nach Abzug dieses 47,92 Proc. C, 4,85 H, 47,23 O, war also in den Körper $C^{12}H^7O^9$ verwandelt. (Rechnung 47,67 C, 4,63 H u. 47,70 O). SCHWARZ.

3. Wird beim Erhitzen mit wässriger *Salzsäure* unter Ausscheidung rother Flocken zerlegt, die sich in wässrigen Alkalien mit lauchgrüner Farbe lösen. SCHWARZ. — 4. Verliert durch Erhitzen mit *Kalilauge* das Vermögen Leim zu fällen, und erlangt es auch nach dem Uebersättigen mit Säuren nicht wieder. PELLETIER u. CAVENTOU.

Chinagerbsäure löst sich leicht in *Wasser*.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung fällen Salzsäure und Schwefelsäure Verbindungen von Chinagerbsäure mit den Säuren, aber weniger leicht als aus wässriger Galläpfelgerbsäure. BERZELIUS.

Sie verbindet sich mit den *Basen* zu leicht veränderlichen Salzen, die besonders bei Ueberschuss der Basis in kohlensaures Salz und Chinaroth zerfallen. BERZELIUS. Aus concentrirter wässriger Chinagerbsäure fällt kohlensaures Kali eine schwer lösliche Verbindung, die bald roth wird. BERZELIUS.

Chinagerbsaures Bleioxyd. — Darstellung s. oben. Man trocknet im Vacuum neben Vitriolöl und einem feuchten Gemenge von Eisenvitriol und Kalistücken. Hält 53,5 Proc. Bleioxyd und nach Abzug dieses in 100 Th. 55,70 Proc. C, 4,60 H u. 39,70 O, ist also $C^{28}H^{13}O^{15}$ (Rech. 55,81 C, 4,31 H, 39,88 O) + 3PbO. SCHWARZ. Das bei 100° getrocknete Bleisalz hält 49,20 Proc. Bleioxyd. REICHHARDT.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. BERZELIUS. Verhält sich gegen *Stärke*, *Leim* und *Eiweiss* wie Galläpfelgerbsäure. Die mit letzterer Säure vermischte wässrige Lösung trocknet zum durchsichtigen Extract ein. BERZELIUS.

2. Chinaroth.

PELLETIER u. CAVENTOU. *Ann. Chim. Phys.* 15, 315.

R. SCHWARZ. *Wien. Acad. Ber.* 7, 255.

REICHHARDT. *Ueber die chemischen Bestandtheile der Chinarinden.* Braunschw. 1855.

Oxydirter Gerbstoff der Chinarinde. Rouge cinchonique. Matière colorante rouge insoluble du Quinquina. — REUSS (*Gött. Anz.* 1812, 601) unterschied zuerst den nicht bittern, in Wasser unlöslichen Bestandtheil des weingeistigen Chinarindenextracts als *Rouge cinchonique*. Das Chinaroth von SCHWARZ zeigt von dem PELLETIER u. CAVENTOU's abweichende Eigenschaften, nach REICHHARDT wegen Gehalt an Huminkörpern, aber nach ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 30, 169) hat nur SCHWARZ reines Chinaroth erhalten, während das von PELLETIER u. CAVENTOU noch Chinovin hielt. — GUIBAUD-BOISSENOT (*N. J. Pharm.* 25, 199) unterscheidet lösliches und unlösliches Chinaroth.

Bildung. Aus Chinagerbsäure durch Oxydation. Vergl. VII, 904.

Vorkommen. In der braunen, rothen und gelben Chinarinde. PELLETIER u. CAVENTOU. In der Königschinarinde. SCHWARZ. Am meisten in der

China rubra, weniger in der *China regia* und *flava fibrosa*, nicht in der Huanoco-China. REICHHARDT. Findet sich nach REICHEL (*Ueber Chinarinden u. deren chemische Bestandth.* Leipzig 1856) auch in dieser letzteren. — Aus dem mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug der *China rubra* scheidet sich beim Stehen Chinaroth. REICHHARDT. — In der Caraparinde, die aus Cayenne, vielleicht von einer *Personia* stammend, erhalten wurde. PETROZ u. ROBINET (*J. Pharm.* 7, 349). — Ein rother Farbstoff aus der Rinde von *Suitenia Senegalensis* von CAVENTOU (*N. J. Pharm.* 16, 360) erhalten, zeigt Aehnlichkeit mit Chinaroth.

Darstellung. PELLETIER u. CAVENTOU ziehen die Rinde mit Weingeist aus, verdunsten die Tinctur zur Trockne, kochen den Rückstand wiederholt erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und entziehen ihm Fett durch Aether, wo das Chinaroth zurückbleibt. — 2. Man digerirt das mit schwefelsäurehaltigem Wasser und mit Aether erschöpfte Pulver der *China rubra* mit Weingeist von 90 Proc. 4 Mal, oder so lange der Weingeist noch gefärbt abläuft, verdunstet die Tincturen und reinigt den Rückstand durch Wiederauflösen in Weingeist und Verdunsten. REICHHARDT.

3. Man zieht mit Wasser erschöpfte Königschinarinde mit verdünntem wässrigen Ammoniak aus, fällt die rothbraune Flüssigkeit mit Salzsäure, sammelt die Chinovin und Chinaroth haltenden rothbraunen Flocken, wäscht sie und erhitzt sie mit dünner Kalkmilch versetzt zum Kochen, wodurch Chinovin-Kalk in Lösung geht, während Chinaroth mit Kalk im Rückstande bleibt. Man wäscht diesen mit kochendem Wasser, zersetzt ihn mit verdünnter Salzsäure, wäscht das ausgeschiedene Chinaroth vollständig, löst es wieder in Ammoniak und fällt mit Salzsäure, worauf der Niederschlag gewaschen, in Weingeist gelöst und die vom Unlöslichen abfiltrirte Lösung zur Trockne verdampft wird. SCHWARZ.

4. REICHEL erschöpft Huanoco-Chinarinde mit Weingeist von 95 Proc., verdunstet den Auszug zur Trockne und entzieht dem Rückstande nacheinander alles in Aether und Wasser Lösliche.

Eigenschaften. Rothbraune, geruch- und geschmacklose, unschmelzbare Masse. PELLETIER u. CAVENTOU. REICHHARDT. Chocoladenbraun, SCHWARZ, ziegelroth, GUIRAUD-BOISSENOT, hellrothbraun, aus *China rubra* dargestellt dunkler. REICHEL.

Berechnung nach SCHWARZ.			SCHWARZ. Bei 100°.
12 C	72	53,33	53,63
7 H	7	5,19	5,36
7 O	56	41,48	41,01
$C^{12}H^7O^7$	135	100,00	100,00

Ist nach GUIRAUD-BOISSENOT $C^{14}H^8O^6$ mit Spuren von Eisen und Kalk.

Zersetzungen. Entwickelt mit Wasser befeuchtet beim *Erhitzen* schön purpurrothen Dampf, der sich mit derselben Farbe verdichtet, bläht sich dann auf, ohne eigentlich zu schmelzen, und lässt braunes, dann schwarzes brenzliches Oel übergehen. Die purpurrothe Substanz wird beim Erkalten fester, bei Luftzutritt braun, sie löst sich in Weingeist, daraus durch Wasser, in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar und in Aether, in letzterem mit gelber Farbe. PETROZ u. ROBINET (*J. Pharm.* 7, 355). Bei der trocknen Destillation von Chinaroth wird Pyrogallussäure, brenzliches Oel und eine carminrothe, in Weingeist und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Substanz erhalten. GUIRAUD-BOISSENOT.

Löst sich in kochendem *Wasser* sehr wenig mit blassgelber Farbe, etwas mehr in *säurehaltigem*. PELLETIER u. CAVENTOU. Löst sich nicht in Wasser, schwer in verdünnten Säuren. REICHHARDT. — Löst sich reichlich in wässrigem *Ammoniak*, *Kali* und *Natron*, durch Säuren fällbar. — Die ammoniakalische Lösung fällt *Chlorcalcium* schön roth. REICHHARDT. REICHEL. — Bildet mit *Bittererde* und *Alaunerde* schön rothen Lack, dessen Lösung in Säuren Leim nicht fällt. Wird aus essigsaurer Lösung durch *Bleiessig*

gefällt. Pelletier u. Caventou. Die wässrige, Pelletier u. Caventou, und die ammoniakalische Lösung, Reichhardt, fällen *Brechweinstein* schön roth.

Löst sich leicht in *Weingeist*. Zeigt sich nach Reichel je nach Bereitungsart und Verschiedenheit der Rinde mehr oder weniger löslich in Weingeist.

Löst sich nicht oder sehr wenig in *Aether*. Pelletier u. Caventou und A. Löst sich leicht mit dunkelrother Farbe in Aether. Schwarz. — Löst sich leicht mit conc. *Essigsäure*, durch Wasser grösstentheils fällbar. Pelletier u. Caventou. Reichhardt.

Fällt im unveränderten Zustande nicht den *Thierleim*, Pelletier u. Caventou, aber in ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Weingeist nach längerer Zeit. Reichhardt. Die Lösung von Chinaroth in wässrigem Kali und Natron fällt den Leim, nicht aber wenn sie erhitzt wurde. Dagegen fällt mit Ammoniak, Baryt oder Kalk erhitztes Chinaroth den Leim, nicht vor dem Erhitzen. Pelletier u. Caventou.

3. Lignoin.



$C^{40}NH^{23}O^{16}$.

Reichel. *Ueber Chinarinden und deren Bestandtheile.* Leipzig. 1856.
O. Hesse. *Ann. Pharm.* 109, 341.

Der humusartige Bestandtheil alter Huanocochinarinde.

Man digerirt mit Aether, Weingeist und Wasser erschöpfte Chinarinde wiederholt mit Natronlauge, fällt die dunkelrothbraune Lösung mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag, löst ihn aufs Neue in Natronlauge, fällt wieder mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag anfangs mit schwefelsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser und trocknet ihn bei 100°. Reichel.

Eigenschaften. Schwarzbraune, wenig glänzende, leicht zerreibliche Masse.

			Hesse. Mittel.
40 C	240	59,25	59,36
23 H	23	5,67	5,85
N	14	3,47	3,52
16 O	128	39,61	31,27
$C^{40}H^{23}NO^{16}$	405	100,00	100,00

Nach Abzug von 1,76 Proc. Asche. — Aus der *China rubra* erhielt Reichel (*N. Br. Arch.* 92, 9) ebenfalls Lignoïn, das aber nach einer Analyse 61,15 Proc. Kohle, 4,65 Wasserstoff und Stickstoff nebst Sauerstoff enthielt.

Entwickelt beim Kochen mit *Kalilauge* Ammoniak, Hesse, beim Schmelzen mit Kalihybrat ausserdem Geruch nach Waldmeister. Reichel. — Löst sich schnell in wässrigem *Ammoniak* und in *Natronlauge*. Reichel, auch in wässrigen *kohlensauren Alkalien*, ohne dann Sauerstoff aufzunehmen. Hesse. Die ammoniakalische Lösung wird durch *Säuren* gefällt, sie fällt aus *Kalk-* und *Barytsalzen* rothbraune Gallerte, aus *Bleisalzen* hellfleischfarbenen Niederschlag. Reichel.

Löst sich fast ganz in *Weingeist* von 85 Proc. Reichel.

4. Chinovagerbsäure.



$C^{14}H^{9}O^{8}$?

Hlasiwetz. *Wien. Acad. Ber.* 6, 266. Ausz. *Ann. Pharm.* 79, 130.

Vorkommen. In der Rinde der *China nova* oder *surinamensis*.

Darstellung. Man fällt das wässrige Decoct der Rinde mit Bleizucker, entfernt den zur Darstellung von Chinovaroth dienenden Niederschlag, theilt das Filtrat in 3 Theile, fällt einen derselben mit Bleiessig vollständig aus und vermischt ihn mit den beiden andern Theilen der Flüssigkeit. Der entstandene Niederschlag, welcher Chinovin, den Rest des Chinovaroths und etwas Chinovagerbsäure enthält (aber nicht mit Vortheil zur Darstellung der letzteren dient), wird gleichfalls beseitigt und das nun erhaltene Filtrat mit Bleiessig gefällt. Man zerlegt den gewaschenen Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, entfernt Schwefelblei durch Filtriren, Hydrothion durch Erwärmen, dann völlig durch Zusatz von Bleizucker, filtrirt und vermischt das Filtrat mit viel starkem Weingeist, wodurch Flocken von chinovagerbsaurem Bleioxyd erhalten werden. Aus diesen scheidet man die Säure mit Hydrothion und verdunstet die vom Schwefelblei befreite Lösung im Kohlensäurestrom.

Bernsteingelbe, durchsichtige, zerreibliche Masse. Schmeckt herbe, etwas bitter.

	Bei 100°.		HLASIWETZ. Mittel.
28 C	168	52,01	51,82
19 H	19	5,88	5,85
17 O	136	42,11	42,33
$2C^{14}H^{9}O^{8}$ + Aq.	323	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Oxydirt sich mit Alkalien gemischt an der *Luft.* — 2. Setzt bei längerem Stehen ihrer wässrigen Lösung an der Luft ein rothes Pulver ab, in Ammoniak und Weingeist löslich, wohl Chinovaroth. — 3. Wird beim Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* zerlegt unter Bildung einer Substanz, die alkalische Kupferoxydlösung wie Traubenzucker reducirt. — 3. Färbt sich mit *Kupferoxydhydrat* oder *essigsaurem Kupferoxyd* in Berührung dunkelgrünbraun unter Bildung von Kupferoxydul und Oxydation der Säure zu Viridinsäure. — 5. Reducirt *Silber-* und *Goldsalze.*

Verbindungen. — Löst sich in *Wasser.* Färbt sich mit *Ammoniak* braun, mit der Zeit dunkler. Fällt *Brechweinstein* nicht.

Chinovagerbsaures Bleioxyd. Die wässrige Säure fällt Bleizucker nicht. — 1. Man fällt die Säure durch Bleiessig, wäscht und trocknet bei 100°. — 2. Man fällt weingeistige Säure mit weingeistigem Bleizucker, wäscht mit Weingeist und trocknet bei 100°.

	Nach 1.	HLASIWETZ.		Nach 2.	HLASIWETZ. Mittel.
140 C	30,12	29,99	28 C	26,26	26,41
89 H	3,18	3,08	17 H	2,65	2,67
79 O	22,69	22,67	15 O	18,87	18,05
11 PbO	44,01	44,26	3 PbO	52,31	51,97
	100,00	100,00		100,00	100,00

1 ist nach HLASIWETZ als 10 ($C^{14}H^{8}O^{7}$) + 11 PbO + 9 Aq., 2 als 2($C^{14}H^{8}O^{7}$,PbO) + PbO,HO zu betrachten. Ein 3. Bleisalz hielt 4($C^{14}H^{8}O^{7}$),PbO. Vergl. *Wien. Acad. Ber.* 6, 270.

Chinovagerbsäure färbt *salzsaures Eisenoxyd* dunkelgrün. — Sie verbindet sich nicht mit *Harnstoff* (*Wien. Acad. Ber.* 20, 208).

Löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*. Fällt *Leimlösung* nicht.

5. Chinovaroth.



$C^{12}H^{6}O^{5}$?

PELLETIER u. CAVENTOU (1820). *J. Pharm.* 7, 111.
HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 6, 273; *Ann. Pharm.* 79, 138.

Vom Chinaroth zu unterscheiden — Findet sich reichlich in der *China nova* fertig gebildet. HLASIWETZ.

Bildung. Durch Oxydation von Chinovagerbsäure (VII, 908).

Darstellung. 1 Man fällt den wässrigen Absud oder den weingeistigen Auszug der Rinde mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag (der fast nur Chinovaroth hält) unter Wasser mit Hydrothion, wäscht das Gemenge von Chinovaroth und Schwefelblei mit Wasser und kocht es mit wenig Weingeist aus. Aus dem weingeistigen Filtrat wird durch Zusatz von viel Wasser Chinovaroth gefällt. HLASIWETZ. — 2. Man digerirt die Rinde mit verdünntem wässrigen Ammoniak, fällt das Filtrat mit Salzsäure und wäscht den Niederschlag, bis das Filtrat Eisenchlorid nicht mehr grünt, also keine Chinovagerbsäure mehr enthält. Dem Rückstande entzieht man beigemengtes Chinovin durch 4- bis 5maliges Auskochen mit Kalkmilch, zersetzt die in Wasser unlösliche Verbindung von Chinovaroth mit Kalk durch Salzsäure, wäscht das ausgeschiedene Chinovaroth mit Wasser, löst es in verdünntem wässrigen Ammoniak und fällt mit Salzsäure. Nach dem Auswaschen der Salzsäure mit heissem Wasser wird in Weingeist gelöst, vom Ungelösten abfiltrirt und durch Vermischen des Filtrats mit Wasser das reine Chinovaroth gefällt. HLASIWETZ.

Eigenschaften. Fast schwarze, glänzende, harzähnliche Masse, zum dunkelrothen Pulver zerreiblich. HLASIWETZ.

	Bei 100°.		HLASIWETZ.
12 C	72	61,01	61,21
6 H	6	5,15	5,08
5 O	40	33,64	33,91
$C^{12}H^{6}O^{5}$	118	100,00	100,00

O. HESSE (*Ann. Pharm.* 109, 342) vermuthet die Formel $C^{40}H^{20}O^{16}$ (Rechnung 61,85 Proc. C, 5,17 H, 32,98 O) in Rücksicht auf die Formel des Lignoïns (VII, 907).

Wird durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kalilauge und Säuren in eine Gerbsäure übergeführt. PELLETIER u. CAVENTOU. — Bildet mit *Salpetersäure* Oxalsäure. PELLETIER u. CAVENTOU.

Löst sich kaum in *Wasser*. HLASIWETZ. Wird durch verdünnte *Säuren* nicht verändert. Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak* und *Alkalien*, HLASIWETZ, weniger leicht als Chinaroth. PELLETIER u. CAVENTOU. Bildet mit *Baryt* und *Kalk* unlösliche Verbindungen. HLASIWETZ. Fällt wässrigen *Brechweinstein* nicht. PELLETIER u. CAVENTOU.

Weingeistiges Chinovaroth wird durch weingeistigen *Bleizucker* völlig gefällt. Der rothbraune Niederschlag hält nach dem Waschen und Trocknen bei 100° 45,1 Proc. PbO, 32,61 C und 2,33 H, also neben Bleioxyd oxydirtes Chinovaroth, $C^{24}H^{9}O^{11}$. HLASIWETZ.

Chinovaroth löst sich leicht in *Weingeist* und auch in *Aether*. HLASIWETZ.

C. *Gerbsäuren aus Pinus sylvestris und Phlobaphen.*

1. Oxypinotannsäure


$C^{14}H^8O^9$?

KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 11, 354.

Findet sich um Weihnachten in den Nadeln von *Pinus sylvestris* und wird als Bleisalz bei Darstellung von Pinipicrin (vergl. unten) erhalten. Man übergiesst das Bleisalz mit Essigsäure, die mit 8 Th. Wasser verdünnt ist, fällt das Filtrat mit Bleiessig, wo reineres Bleisalz niederfällt, zerlegt den gewaschenen Niederschlag durch Hydrothion und verdunstet das Filtrat im Wasserbade.

Graues oder bräunliches Pulver. Geruchlos. Schmeckt stark zusammenziehend.

	Bei 100°.		KAWALIER.
14 C	84	51,22	51,24
8 H	8	4,87	4,98
9 O	72	43,91	43,78
$C^{14}H^8O^9$	164	100,00	100,09

Nach Abzug von 1,6 Proc. Asche

Zersetzungen. 1. *Brennt* beim Erhitzen auf Platinblech und lässt Kohle. — 2. Nimmt nach dem Uebersättigen mit Ammoniak an der Luft rasch *Sauerstoff* auf und wird dunkelbraun. — 3. Wird durch Kochen mit *Salzsäure* carminroth und trübe. Wässrige Oxypinotannsäure mit *Vitriolöl* versetzt wird roth und scheidet auf Wasserzusatz Flocken aus. Kocht man mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein rothes Pulver nieder, nach dem Entfernen desselben und der Säure bleibt eine amorphe Substanz in Lösung, die 42,60 Proc. C und 6,80 H hält und kein Zucker ist. ROCHLEDER u. KAWALIER (*Wien. Acad. Ber.* 29, 22). — 4. Färbt sich als Ammoniaksalz in Berührung mit *salpetersaurem Silberoxyd* braunroth und scheidet beim Erhitzen metallisches Silber aus.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser*. Die wässrige Säure wird durch *Ammoniak* gelb gefärbt, sie gibt mit *Barytwasser* gelbe Färbung, beim Erhitzen rothbraune Flocken. Sie wird durch *Eisenchlorid* grün gefärbt, durch *Kupfervitriol* und etwas Ammoniak dunkelgrünbraun gefällt. Sie wird nicht gefällt durch *Brechweinstein* und nicht durch *salpetersaures Silberoxyd*.

Oxypinotannsaures Bleioxyd. — Bleizucker fällt die wässrige Säure citrongelb, ins Grünliche, Bleiessig isabellfarben. — Darstellung vergl. oben.

			KAWALIER.
28 C	168	26,43	26,11
13 H	13	2,05	2,08
15 O	120	18,86	18,48
3 PbO	335	52,66	53,33
$C^{28}H^{13}O^{15}$,3PbO	636	100,00	100,00

Die Analyse stimmt auch mit der Formel $C^{16}H^{10}O^{10}$,2PbO überein. KR.

Oxypinotannsäure löst sich leicht in *Weingeist*. Sie fällt *Leimlösung* nicht.

2. Pinitannsäure.


$C^{14}H^8O^8$?

KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 11, 357; 29, 19.

1. Findet sich um Weihnachten in den Nadeln alter Bäume von *Pinus sylvestris* und wird als Bleisalz bei Darstellung von Pinipicrin erhalten. — Man erhitzt die Flüssigkeit, aus welcher durch Bleizucker die Oxypinotann-

säure ausgefällt wurde, zum Sieden, fällt mit tropfenweise zugesetztem Bleiessig aus und lässt erkalten. Der gewaschene Niederschlag wird durch Hydrothion zerlegt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erwärmt, filtrirt und im Kohlensäurestrom zur Trockne verdunstet.

2. Findet sich in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis*. Vergl. beim Thujigenin. Wird theilweis mit dem Thujin durch Bleizucker, theilweis erst mit dem Thujigenin durch Bleiessig gefällt und bleibt in Lösung, wenn diese Niederschläge durch Hydrothion zerlegt und von Thujin und Thujigenin durch Herauskrystallisiren befreit sind. Man verdunstet diese Lösungen zur Trockne und zieht die Pinitannsäure durch wasserfreien Aetherweingeist aus. Das rasch im Wasserbade verdunstete Filtrat lässt die Säure zurück, die im Vacuum neben Vitriolöl getrocknet wird.

Gelbrothes, aus *Thuja* dargestellt bräunlichgelbes Pulver, von schwach bitterem, herbem Geschmack. Wird bei 100° weich und klebrig.

			KAWALIER.	
			Aus *Pinus*.	Aus *Thuja*.
14 C	84	53,84	53,51	53,67
8 H	8	5,12	5,42	5,55
8 O	64	41,04	41,07	40,78
$C^{14}H^8O^8$	156	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* auf Platinblech und lässt Kohle. — 2. Bläht sich bei 130° auf, lässt bei 160 bis 200° saures wässriges Destillat, bei stärkerem Erhitzen Theer übergehen. — 3. Die ammoniakalische Lösung verschluckt *Sauerstoff* und wird rothbraun. — 4. Beim Erhitzen von wässriger Pinitannsäure mit verdünnten *Säuren* wird ein rothes Pulver ausgeschieden, während eine amorphe Substanz gelöst bleibt.

Das rothe Pulver (mit Pinitannsäure aus Fichten dargestellt) hält 58,22 Proc. C, 4,65 H und 37,13 O, der Formel $C^{42}H^{28}O^{20}$ entsprechend (Rechn. 58,33 C, 4,63 H und 37,04 O). — Aus Thuja dargestellt löst es sich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser schwierig in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkälten in ziegelrothen Flocken aus. Im Vacuum getrocknet hält es im Mittel 58,37 Proc. C, 4,69 H und 36,94 O.

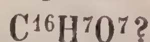
b. Die vom rothen Pulver und der Säure befreite Flüssigkeit lässt beim Verdunsten im Wasserbade amorphen braungelben Rückstand, der Kupferoxyd in alkalischer Lösung wie Traubenzucker reducirt, aber nicht süss schmeckt und übrigens nicht mit Zucker übereinkommt. Er hält, der Formel $C^{12}H^9O^9$ oder $C^{28}H^{21}O^{21}$ entsprechend, 47,02 Proc. C, 5,84 H und 47,14 O.

Pinitannsäure löst sich leicht in *Wasser*. Die Lösung färbt *Eisenchlorid* dunkelbraunroth und fällt *Kupfervitriol* und *salpetersaures Silberoxyd*, letzteres auf Zusatz von Ammoniak.

Pinitannsaures Bleioxyd. — Die wässrige Säure fällt aus Bleizucker gelben, in wenig freier Essigsäure leicht löslichen Niederschlag, aus Bleiessig bei Mittelwärme citrongelben, bei Siedhitze und Ueberschuss an Bleiessig feurig-chromgelben Niederschlag. Hält 54,16 Proc. Bleioxyd und nach Abzug dieses 53,11 Proc. C, 5,42 H u. 41,47 O, wesshalb KAWALIER in ihm $C^{56}H^{33}O^{33}$ $=4C^{14}H^8O^8 + HO$ in Verbindung mit Bleioxyd annimmt. (Rechnung 53,08 Proc. C, 5,21 H, 41,71 O).

Pinitannsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Sie fällt *Leimlösung* nicht. Sie färbt in wässriger Lösung, mit wenig salzsaurem Zinnoxyd zum Sieden erhitzt, mit Alaun oder Zinnsalz gebeitzte Wollenzeuge dauerhaft citronen- bis chromgelb.

3. Cortepinitannsäure.


$C^{16}H^{7}O^{7}$?

Kawalier. *Wien. Acad. Ber.* 11, 363.

Vorkommen. In der Rinde und Borke alter Bäume von *Pinus sylvestris* um Weihnachten. Kawalier. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 29, 23).

Darstellung. 1. *Aus Rinde.* Vergl. VII, 504, beim Pinicorretin. Man vertheilt das dort erhaltene Bleisalz in Wasser, zerlegt es mit Hydrothion, filtrirt die erhitzte Flüssigkeit vom Schwefelblei ab und verdunstet sie im Kohlensäurestrom zur Trockne. — 2. *Aus Borke.* Man kocht gereinigte und gröblich zerstossene Borke mit Weingeist von 40° aus, lässt das Filtrat erkalten, trennt das ausgeschiedene Wachs durch Filtriren und destillirt den meisten Weingeist ab, wo sich eine neue Menge Wachs abscheidet. Die abfiltrirte und abgepresste Flüssigkeit mit Wasser und Bleizuckerlösung vermischt, gibt einen Niederschlag von unreinem cortepinitannsauren Bleioxyd (α), dann das Filtrat mit Bleiessig einen zweiten schmutzig gelben, ebenfalls von cortepinitannsaurem Bleioxyd (β). Man behandelt ersteres Bleisalz mit verdünnter Essigsäure, fällt das rothe Filtrat mit Bleiessig, wäscht den braunrothen Niederschlag, zerlegt ihn durch Hydrothion und verdunstet die heiss filtrirte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom, wo Cortepinitannsäure bleibt, im Vacuum zu trocknen.

Eigenschaften. Lebhaft rothes Pulver.

			Kawalier. a.	Kawalier. b. Mittel.
32 C	192	55,65	55,45	56,12
17 H	17	4,92	5,30	4,76
17 O	136	39,43	39,25	39,12
$C^{32}H^{17}O^{17}$	561	100,00	100,00	100,00

a aus Rinde, b aus Borke erhalten. Für b gibt Kawalier die Formel $C^{64}H^{33}O^{33}$, von der obigen durch $^1/_2$ At. Wasser unterschieden, und betrachtet a als $2(C^{16}H^{7}O^{7}) + 3HO$, b als $4(C^{16}H^{7}O^{7}) + 5HO$.

Zersetzungen. Das oben erhaltene Bleisalz β hält in 100 Theilen nach Abzug des Bleioxyds 54,61 Proc. C, 5,18 H und 41,21 O, also Cortepinitannsäure, $C^{16}H^{9}O^{9}$ (Rechnung 54,24 Proc. C, 5,08 H, 40,68 O), verbunden mit Bleioxyd (so scheint Kawalier's Meinung zu sein). Wird dasselbe mit Hydrothion unter Wasser zerlegt und das Filtrat an der Luft verdunstet, so bleibt anscheinend unveränderter Rückstand, der aber 48,68 Proc. C, 4,95 H und 46,37 O hält, also wohl $C^{32}H^{19}O^{23}$, Pinicortannsäure ist.

Wird in wässriger Lösung durch *Eisenchlorid* grün gefärbt.

Cortepinitannsaures Bleioxyd. — Aus Rinde nach VII, 504 erhalten.

Im Vacuum.			Kawalier.
48 C	288	34,69	34,17
23 H	23	2,77	2,86
23 O	184	22,17	21,99
3PbO	335	40,37	40,98
$C^{48}H^{23}O^{23}$,3PbO	830	100,00	100,00

Nach Abzug des Bleioxyds $C^{48}H^{23}O^{23}$ oder $3C^{16}H^{7}O^{7} + 2HO$. Kawalier.

4. Pinicortannsäure.


$C^{32}H^{19}O^{23}$?

Kawalier. *Wien. Acad. Ber.* 11, 360.

Vorkommen. In der Rinde von *Pinus sylvestris*.

Bildung. Cortepinitannsäure geht beim Verdunsten ihrer Lösung an der Luft in Pinicortannsäure über. Vergl. VII, 912.

Darstellung. Vergl. VII, 504, beim Pinicorretin.

Eigenschaften. Rothbraunes Pulver.

	Im Vacuum.		Kawalier.
32 C	192	48,60	48,57
19 H	19	4,81	4,93
23 O	184	46,59	46,50
$C^{32}H^{19}O^{23}$	395	100,00	100,90

Nach Abzug von 1,2 Proc. Asche. — $C^{32}H^{19}O^{23}$ oder $2C^{16}H^{9}O^{11} + Aq$. Kawalier.

Geht beim Kochen mit *salzsäurehaltigem Wasser* in lebhaft rothes Pulver über, das nach dem Trocknen im Vacuum 51,56 Proc. C, 4,47 H u. 43,97 O hält, also $C^{48}H^{25}O^{31}$ (oder $3C^{16}H^{8}O^{10} + HO$) ist. Kawalier. (Rechnung 51,34 C, 4,45 H).

Löst sich nach dem Trocknen sehr schwierig in *Wasser*. Färbt in wässriger Lösung *Eisenchlorid* grün.

5. Tannopinsäure.



$C^{28}H^{15}O^{13}$?

Rochleder u. Kawalier. *Wien. Acad. Ber.* 29, 22.

Findet sich im Frühjahr in den Nadeln von *Pinus sylvestris* und wurde bei Bereitung der Oxypinotannsäure nach VII, 910 statt dieser erhalten. — Um Ostern gesammelte Nadeln hielten Tannopinsäure, um Weihnachten gesammelte Oxypinitannsäure.

Oxydirt sich leicht, besonders an warmer feuchter Luft. Liefert beim Erhitzen mit *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* ein rothes Zersetzungsproduct, dem ähnlich, welches die Pinitannsäure unter diesen Umständen ausscheidet.

	Bei 100°.		Kawalier.
28 C	168	58,54	58,45
15 H	15	5,22	5,28
13 O	104	36,24	36,27
$C^{28}H^{15}O^{13}$	287	100,00	100,00

6. Tannecortepinsäure.



$C^{26}H^{13}O^{12}$?

Rochleder u. Kawalier. *Wien. Acad. Ber.* 29, 23.

Vorkommen. In der Rinde von *Pinus sylvestris*, wenn die Bäume 20—25 Jahr alt sind.

Darstellung. Man kocht die zerschnittene Rinde mit Weingeist von 40° aus, destillirt den Weingeist völlig ab (die letzten Antheile, nachdem man den Rückstand vorher mit Wasser verdünnte), filtrirt aus dem Rückstande ausgeschiedenes klebriges Harz ab, fällt das Filtrat mit Bleizuckerlösung, sammelt und wäscht den Niederschlag, und versetzt die abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig, wodurch aufs Neue ein Niederschlag hervorgerufen wird, wie der erste tannecortepinsaures Bleioxyd haltend.

a. Man behandelt den durch Bleizucker entstandenen Niederschlag 3 Mal mit zur völligen Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Essigsäure, filtrirt vom ungelösten Theil ab, bei welchem Harz bleibt, fällt die vereinigten essigsauren Lösungen mit Bleiessig, sammelt und wäscht den Niederschlag und zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom zur Hälfte ihres Volums verdunstet, scheidet braunrothe Kruste von Tannecortepinsäure ab.

b. Man zerlegt den durch Bleiessig gefällten Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, verdunstet das Filtrat im Kohlensäurestrom, löst den Rückstand in Weingeist, fällt mit weingeistigem Bleizucker, wäscht und zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, verdunstet das Filtrat wieder im Kohlensäurestrom und trocknet den Rückstand bei 100°.

Eigenschaften. Röthlich braunes Pulver, bei 100° noch nicht klebend. Schmeckt zusammenziehend.

			KAWALIER. Mittel.
28 C	168	60,65	60,42
13 H	13	4,69	4,76
12 O	96	34,66	34,82
$C^{28}H^{13}O^{12}$	277	100,00	100,00

Nach Abzug von 0,14 bis 0,8 Proc. Asche.

Scheidet beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* schön rothen Niederschlag ab, von nahezu derselben Zusammensetzung wie Tannecortepinsäure. Das von Schwefelsäure und Resten des rothen Körpers durch etwas Bleiessig, vom Blei durch Hydrothion befreite Filtrat lässt beim Verdunsten süsslichen farblosen Rückstand, der alkalische Kupferoxydlösung wie Zucker reducirt und auf Platin mit Geruch nach Zucker verbrennt. Die aus 100 Theilen Tannecortepinsäure erhaltene Menge reducirt eben so viel Kupferoxyd wie 5,43 Th. Traubenzucker.

Färbt sich mit wässrigem *salzsauren Eisenoxyd* dunkelgrün, dann rothbraun, und gibt endlich einen schwarzgrünen Niederschlag.

7. Pityxylonsäure.

WITTSTEIN. *Pharm. Viertelj.* 3, 14.

Von *πιτυς*, Fichte und *ξυλον*, Holz. — Findet sich im Stamme von *Pinus sylvestris* und wahrscheinlich auch von *Pinus Abies.*

Darstellung. Man kocht feingeraspeltes Fichtenholz mit Wasser aus, kolirt und verdunstet die mit kohlensaurem Baryt versetzte Flüssigkeit bis auf einige Unzen, filtrirt, verdunstet weiter und zieht den Rückstand mit Aether aus Die mit Aether erschöpfte Masse mit warmem Weingeist behandelt, gibt an diesen Pityxylonsäure ab, die beim Verdunsten der Lösung zurückbleibt.

Braungelbe, amorphe Masse. Hygroskopisch. Schmeckt stark bitter. Reagirt sauer.

Löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem *Wasser* mit blassgelber Farbe, die Lösung wird beim Erkalten trübe. — Löst sich leicht in *alkalischem* Wasser.

Bleisalz. — Man löst die Säure in ammoniakhaltigem Wasser und fällt die Lösung mit Bleizucker. — Bitteres, beim Zerreiben electrisches Pulver. Löst sich etwas in Wasser.

	Bei 110°.		WITTSTEIN. Mittel.
25 C	150	44,43	44,58
20 H	20	5,92	5,81
8 O	64	18,99	19,11
PbO	111,8	30,66	30,50
$C^{25}H^{20}O^{8}$,PbO	345,8	100,00	100,00

So nach WITTSTEIN.

8. Phlobaphen.



$C^{20}H^{8}O^{8}$?

Stähelin u. Hofstetter. *Ann. Pharm.* 51, 63.

Ist nach Stähelin u. Hofstetter ein gemeinschaftlicher Bestandtheil der Borke oder Rinde von *Pinus sylvestris*, *Betula alba*, der gelben Chinarinde und der Rinde von *Platanus acerifolia*. Kawalier (*Wien. Acad. Ber.* 11, 344) bestreitet die selbstständige Existenz des Phlobaphens, während J. Wolff (*Pharm. Vierlelj.* 3, 1) dasselbe wieder im Birkenschwamm und Wittstein (*Pharm. Vierlelj.* 3, 10) in der Fichtenrinde findet. Hesse (*Ann. Pharm.* 109, 343) hebt die Aehnlichkeit des Phlobaphens mit Chinaroth (VII, 905) hervor, während es nach Anderen dem Rhodoxanthin gleicht. Bei der Unmöglichkeit diese unvollständig untersuchten Körper zu ordnen, bin ich Stähelin u. Hofstetter gefolgt. Kr.

Bei der nachstehenden Behandlung der Rinden wird theils Phlobaphen, theils werden Stoffe erhalten, die sich vom Phlobaphen durch Wasser- oder Sauerstoffgehalt unterscheiden.

I. *Phlobaphen aus der Borke von Pinus sylvestris.* Dem weingeistigen Extract der mit Aether erschöpften Borke entzieht Aether Wachs, während ein in Wasser unlöslicher brauner Rückstand bleibt.

a. Wird der braune Rückstand (oder das nach I b erhaltene Phlobaphen) in wässrigem Ammoniak gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, so fallen rothbraune Flocken nieder, von denen das gelbe Filtrat bei Luftzutritt noch mehr ausscheidet. Diese halten 59,98 Proc. C, 4,44 H und 35,58 O und sind St. u. H.'s Phlobaphenhydrat, $C^{20}H^{8}O^{8} + Aq$. — Dasselbe Phlobaphenhydrat wird auch der mit Aether und Weingeist erschöpften Borke durch wässrige Alkalien entzogen und aus der rothbraunen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Nach mehrmaligem Auflösen in Weingeist und Verdunsten der Lösung hält es 59,58 Proc. C, 4,59 H und 35,83 O, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, fällbar aus der ammoniakalischen Lösung durch Baryt- und Kalksalze und nach dem Trocknen schwer löslich in Weingeist.

b. Wird der braune Rückstand in ammoniakalischer Lösung mit Bleizucker gefällt, so zeigt das niederfallende Bleisalz bei verschiedener Darstellung die Zusammensetzung α und β.

Bleisalz α.		Stähelin u. Hofstetter.	Bleisalz β.		Stähelin u. Hofstetter.
60 C	34,84	35,25	20 C	18,00	18,09
25 H	2,42	2,70	11 H	1,64	1,80
25 O	19,36	29,60	11 O	13,19	13,20
4 PbO	43,38	42,15	4 PbO	67,17	66,91
$3C^{20}H^{8}O^{8},4PbO + Aq$.	100,00	100,00	$C^{20}H^{8}O^{8},4PbO + 3Aq$.	100,00	100,00

c. Löst man den braunen Rückstand in wenig kochendem Weingeist und fällt unter Umrühren mit heissem Wasser, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Phlobaphen, während im Filtrat eine Gerbsäure gelöst bleibt. — Das sogleich abfiltrirte und mit kochendem Wasser gewaschene Phlobaphen ist rothbraun, stickstofffrei, geschmacklos und unveränderlich an der Luft im feuchten und trocknen Zustande. Es schmilzt nicht beim Erhitzen, brennt mit russender Flamme und lässt viel Kohle. Es löst sich wenig in Essigsäure, nicht in Wasser und anderen verdünnten Säuren, aber leicht in wässrigen Alkalien mit tiefbraunrother Farbe und nach dem Trocknen nicht mehr in Weingeist. Es hält im Mittel 62,78 Proc. C, 4,30 H und 32,92 O, der Formel $C^{20}H^{8}O^{8}$ (Rechnung 62,50 C, 4,16 H und 33,34 O) entsprechend.

d. Die vom Phlobaphen abfiltrirte, gelbe, sauer und herb schmeckende Flüssigkeit setzt beim Stehen oder Eindampfen bei Luftzutritt Phlobaphen-

hydrat als rothbraunes Pulver mit 59,81 C, 4,59 H und 35,60 O ab. Sie fällt Metall-, Erdsalze und salzsaures Eisenoxyd, letzteres dunkelgrün. Wird sie gleich nach dem Filtriren heiss mit Bleizucker gefällt, so hält der graue Niederschlag im Mittel 37,92 Proc. C, 2,49 H, 24,80 O und 34,79 PbO, der Formel $C^{20}H^{8}O^{10},PbO$ entsprechend.

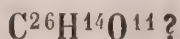
II. *Phlobaphen aus der Rinde von Platanus acerifolia.* Wird aus der mit Aether erschöpften Rinde durch verdünnte Kalilauge ausgezogen und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Man wäscht die rothbraunen Flocken, löst sie mehrmals in kochendem Weingeist und verdunstet die Lösung. Rothbraunes amorphes Pulver, von schwach herbem Geschmack, etwas löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser und löslich in Ammoniakwasser und in Weingeist. — Hält im Mittel 57,23 Proc. C, 4,80 H und 37,97 O, der Formel $C^{20}H^{8}O^{8} + 2Aq.$ (Rechn. 57,14 C, 4,76 H und 38,10 O) entsprechend.

III. *Phlobaphen aus der gelben Chinarinde.* Verdunstet man den weingeistigen Auszug der mit Aether erschöpften Rinde, so lange er noch klar bleibt und versetzt ihn mit schwefelsäurehaltigem Wasser, so fällt ein starker rothbrauner Niederschlag zu Boden. Aus diesem kann durch Behandeln mit Ammoniak ein unlöslicher Theil, $C^{21}H^{12}O^{7}$ geschieden werden. Wird die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag mit Weingeist behandelt, so bleibt Phlobaphen zurück, während noch von dem Körper $C^{21}H^{12}O^{7}$ in Lösung geht. Das hier erhaltene Phlobaphen ist ein braunrothes Pulver, nicht schmelzbar beim Erhitzen, unlöslich in Wasser, Säuren, Weingeist und Aether und leicht löslich in wässrigen Alkalien. Es hält der Formel $C^{20}H^{8}O^{8}$ entsprechend, 62,55 Proc. C, 4,41 H und 33,04 O, in seiner durch Bleizucker aus der ammoniakalischen Lösung gefällten Verbindung 18,57 Proc. C, 1,39 H, 10,19 O und 69,85 PbO, welche letztere also $C^{20}H^{8}O^{8},4PbO$ ist. — Aus der mit Aether und Weingeist erschöpften Chinarinde zieht verdünnte Kalilauge Phlobaphenhydrat, durch Schwefelsäure fällbar, mit 59,35 Proc. C, 4,59 H und 36,06 O. Wird dieses aus weingeistiger Lösung mit weingeistigem Bleizucker gefällt, so hält der Niederschlag im Mittel 70,28 PbO, wie es die Formel $C^{20}H^{8}O^{8},4PbO$ (Rechnung 69,77 PbO) erfordert.

IV. *Phlobaphen aus der Borke von Betula alba.* Der mit Aether erschöpften Borke wird durch Weingeist Phlobaphen, mit 62,37 C, 4,35 H und 33,28 Proc. O entzogen. Es bleibt Phlobaphenhydrat in der Borke, durch Kalilauge ausziehbar, das mit Salzsäure gefällt 59,87 Proc. C, 4,67 H und 35,46 O hält.

D. *Gerbsäuren aus Aspidium Filix Mas.*

1. Tannaspidsäure.



$C^{26}H^{14}O^{11}$?

LUCK. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 159; Ausz. *Pharm. Centr.* 1851, 657 u. 676; *Chem. Gaz.* 1851, 452 und 467.

Vorkommen. In der Wurzel von *Aspidium Filix Mas.*

Darstellung. Wird grobgepulverte Farrenkrautwurzel mit Weingeist von 75 bis 80 Proc. ausgekocht, so gibt das Decoct auf Zusatz von Wasser, etwas Salzsäure und von Glaubersalzpulver einen Niederschlag, der Tannaspidsäure und Pteritannsäure enthält. Dieser wird gesammelt, mit Glaubersalzlösung gewaschen, gepresst, wieder mit Wasser angerieben und mit salzsäurehaltigem Wasser bei 60 bis 80° ½ Stunde digerirt, wodurch Ammoniak und andere Basen entfernt werden. Der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit weingeistfreiem Aether erschöpft, gibt an diesen Pteritannsäure ab. Man filtrirt, erwärmt den Rückstand mit starkem Weingeist, versetzt mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung, dann mit Hydrothion (wodurch die Flüssigkeit filtrirbar wird), filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserstoffstrome, zuletzt im Vacuum über Vitriolöl. Die so erhaltene Tannaspidsäure ist rein, wenn sie sich durchaus nicht in Wasser und Aether, völlig in Weingeist löst.

Eigenschaften. Schwarzbraune, amorphe glänzende Masse, zum spaniolfarbenen Pulver zerreiblich. Geruchlos, schmeckt schwach zusammenziehend. Reagirt schwach sauer.

	a.			b.		Luck. Mittel. Im Vacuum.
26 C	156	60,46	28 C	168	60,43	60,27
14 H	14	5,42	14 H	14	5,04	5,65
11 O	88	34,12	12 O	96	34,53	34,08
$C^{26}H^{14}O^{11}$	258	100,00	$C^{28}H^{14}O^{12}$	278	100,00	100,00

Luck gibt erstere Formel; die 2. hier vorgeschlagene stimmt mit den Analysen der freien Säure, weniger gut mit denen des Bleisalzes und der Derivate der Tannaspidsäure. Kr.

Zersetzungen. 1. Die klare Lösung der Tannaspidsäure bei 100° *unter Luftzutritt verdunstet*, gibt einen zum Theil in Weingeist unlöslichen Rückstand. — 2. Entwickelt im Röhrchen *erhitzt* saures Wasser, Geruch nach verbranntem Weinstein und lässt Kohle. — 3. *Verbrennt* auf Platinblech erhitzt ohne Rückstand. — 4. Bildet mit *Vitriolöl* rothbraune, beim Erwärmen dunkler werdende Lösung, zum Theil durch Wasser fällbar. — 5. Die weingeistige Säure wird durch *Iodtinctur* bei 40 bis 60° in eine iodhaltige braune Substanz verwandelt, die durch Wasser fällbar ist und vom überschüssigen Iod durch weingeistfreien Aether befreit werden kann. — 6. Wird durch trocknes *Chlorgas* in Bichlortannaspidsäure, durch feuchtes Chlorgas in Quadrichloroxytannaspidsäure, durch wässriges Chlor in Trichlortannaspidsäure verwandelt. — 7. Färbt sich beim Erwärmen ihrer weingeistigen Lösung mit *Salzsäure* schön purpurroth, worauf Wasser rothes Pulver fällt. Dieses betrachtet Luck als Aethyltannaspidsäure (Weintannaspidsäure), vergl. unten. — Beim Erwärmen von in Holzgeist gelöster Tannaspidsäure mit Salzsäure, wird keine Methyltannaspidsäure gebildet. — 8. Wird durch Erwärmen mit verdünnter *Salzsäure* und *chlorsaurem Kali* unter reichlicher Chlorgasentwicklung zu Luck's Trichloroxytannaspidsäure, die mit Trichlortannaspidsäure einerlei zu sein scheint. — 9. Löst sich in kalter rauchender *Salpetersäure* ohne Gasentwicklung mit brauner Farbe, durch wenig Wasser fällbar. Die Lösung lässt beim Verdampfen gelben Rückstand, der keine Oxalsäure enthält. — 10. Wird durch concentrirte wässrige *Chromsäure* unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. — 11. Bildet mit *Kalilauge* oder wässrigem *Ammoniak* braune Lösungen, die beim Erhitzen dunkler werden, an der Luft sich unter Sauerstoffaufnahme purpurroth oder braun färben und aus denen Säuren braune oder schwarze Flocken fällen.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Die weingeistige Säure fällt *Chlorbarium* und *Chlorcalcium* erst auf Zusatz von Ammoniak braun, sie färbt *Anderthalb-Chloreisen* grün und fällt es auf Zusatz von Ammoniak. Sie erzeugt mit den *Metallsalzen* auf Zusatz von Ammoniak dunkelgefärbte Niederschläge, aber fällt *Brechweinstein* nicht.

Bleisalz. — Wird aus der weingeistigen Säure durch weingeistigen Bleizucker gefällt und mit schwachem Weingeist, dann mit Wasser gewaschen. — Schwarze, glänzende Masse, zum braunen Pulver zerreiblich.

	a.			b.		Luck. Mittel.
26 C	256	43,26	28 C	168	44,10	43,40
13 H	13	3,60	13 H	13	3,41	3,65
10 O	80	22,20	11 O	88	23,10	22,72
PbO	112	30,94	PbO	112	29,39	30,60
$C^{26}H^{13}O^{10}$,PbO	361	100,00	$C^{28}H^{13}O^{11}$,PbO	381	100,00	100,00

Luck gibt erstere Formel.

Tannaspidsäure löst sich in *Weingeist*, auch in absolutem. Sie löst sich in *Essigsäure*, durch Wasser fällbar. Sie fällt die Lösung von *Hausenblase* in wässrigem Weingeist.

Löst sich nicht in *Aether*, *Terpenthinöl* und *fetten Oelen*.

2. Bichlortannaspidsäure.

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 163.

Man leitet trocknes Chlorgas über im Vacuum getrocknete Tannaspidsäure, erwärmt zuletzt gelinde, entfernt die gebildete Salzsäure durch trockne Luft, löst das Product in Weingeist und lässt an der Luft verdunsten.

Amorphes, zimmtbraunes Pulver von Obstgeruch, schwach saurem, herben Geschmack. Reagirt sauer.

	a.			b.		Luck. Im Vacuum.
26 C	156	47,88	28 C	168	48,41	47,81
11 H	11	3,37	12 H	12	3,46	3,35
2 Cl	71	21,74	2 Cl	71	20,46	21,90
11 O	88	27,01	12 O	96	27,67	26,94
$C^{26}H^{11}Cl^{2}O^{11}$	326	100,00	$C^{28}Cl^{2}H^{12}O^{12}$	347	100,00	100,00

Luck gibt erstere Formel, die nicht mit den Grundsätzen des Handbuchs übereinstimmt.

Färbt sich beim Erwärmen mit Weingeist und *Salzsäure* nicht mehr purpurfarben. — Löst sich in *Kalilauge* mit brauner Farbe. — Verhält sich gegen *Metallsalze* wie Tannaspidsäure. — Löst sich nicht in *Wasser*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*, leicht in *Weingeist*.

3. Trichlortannaspidsäure.

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 165 und 167.

Trichloroxytannaspidsäure.

Darstellung. 1. Man leitet Chlorgas in Wasser, in welchem Tannaspidsäure vertheilt ist, wo sich die braune Säure in ein helleres, lehmfarbenes Pulver verwandelt, das gewaschen, getrocknet, in Weingeist gelöst und durch Verdunsten des Weingeistes wieder erhalten wird. — 2. Gepulverte Tannaspidsäure verwandelt sich bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali nach einiger Zeit unter reichlicher Chlorentwicklung in ein feurig-orangegelbes Pulver, das sich zum Theil erst nach dem Erkalten abscheidet. — Reagirt sauer. Schmeckt sauer und herbe.

	a.			b.		Luck. a.	Luck. b.
26 C	156	41,46	26 C	156	40,60	41,27	40,39
10 H	10	2,65	10 H	10	2,60	2,69	2,90
3 Cl	106,5	28,23	3 Cl	106,5	27,64	28,13	27,33
13 O	104	27,66	14 O	112	29,16	27,91	29,38
$C^{26}Cl^{3}H^{10}O^{13}$	376,5	100,00	$C^{26}Cl^{3}H^{10}O^{14}$	384,5	100,00	100,00	100,00

a ist nach 1, b nach 2 erhalten und letztere Luck's Trichloroxytannaspidsäure, für welche er die Formel b berechnet. Beide Säuren scheinen einerlei zu sein. Kr.

Löst sich (nach a bereitet) in kaltem *Vitriolöl* und schwärzt heisses.

Löst sich nicht in *Wasser*, in wässrigen *Alkalien* mit brauner Farbe. Verhält sich gegen *Metallsalze* ähnlich wie Tannaspidsäure.

Bleisalz. — Durch Fällen der weingeistigen Säure mit Bleizucker. Braune Flocken, getrocknet schwarzbraune glänzende Masse.

			Luck. a.	Luck. b.
26 C	156	31,94	31,75	31,44
10 H	10	2,05	2,11	2,18
3 Cl	106,5	21,80		
13 O	104	21,29		
PbO	112	22,92	22,10	22,30
$C^{26}Cl^{3}H^{10}O^{13}$,PbO	448,5	100,00		

b ist das Bleisalz von Luck's Trichloroxytannaspidsäure = $C^{26}Cl^{3}H^{10}O^{14}$,PbO.

Trichlortannaspidsäure löst sich leicht in *Weingeist*. Die Lösung fällt *Leimlösung* stark käsig. — Sie löst sich nicht in *Aether*, *fetten* und *flüchtigen Oelen*.

4. Quadrichloroxytannaspidsäure.

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 168.

Lufttrockne Tannaspidsäure nimmt feuchtes Chlorgas unter Freiwerden von Wärme und Salzsäuregas auf und bildet ein spaniolfarbenes Pulver, leicht löslich in wässrigen *Alkalien* und in *Weingeist*, die *Metallsalze* wie die Trichlortannaspidsäure fällend.

			Luck.
26 C	156	35,61	35,74
12 H	12	2,73	2,81
4 Cl	142	32,33	32,12
16 O	128	29,33	29,33
$C^{26}H^{12}Cl^{4}O^{16}$	438	100,00	100,00

5. Sogenannte Aethyltannaspidsäure.

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 169.

Man digerirt 1 Th. Tannaspidsäure mit 14 Th. Weingeist von 85 Proc. und 2 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. im Wasserbade 1 bis 2 Stunden, oder so lange bis die Flüssigkeit in dünnen Schichten rein purpurroth geworden, löst etwa abgeschiedenes Pulver durch Zusatz von Weingeist und vermischt die heiss filtrirte Flüssigkeit mit kaltem Wasser. Der hellrothe Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.

Hellpurpurfarbenes, geruch- und geschmackloses Pulver. Neutral.

			Luck. Mittel. Im Vacuum.
56 C	336	62,81	62,92
31 H	31	5,79	5,79
21 O	168	31,40	31,29
$C^{56}H^{31}O^{21}$	535	100,00	100,00

So nach Luck, der diese Verbindung für Aethyltannaspidsäure = $2(C^{26}H^{13}O^{10}),C^{4}H^{5}O$ anspricht. — Der Körper entspricht in keiner seiner Eigenschaften einem sauren Aether, und scheint zur Tannaspidsäure in ähnlichem Verhältniss zu stehen, wie Ledixanthin oder Rhodoxanthin zur Ledi- und Rhodotannsäure. Kr.

Zersetzungen. 1. Bräunt sich beim Liegen an der *Luft*, rascher bei 100°. — 2. Wird in weingeistiger oder ätherweingeistiger Lösung nach einigen Tagen, rascher bei 60 bis 80° zersetzt und färbt sich braun, weniger leicht bei Anwesenheit von Salzsäure. Die braune Lösung erhält durch Behandeln mit Salzsäure ihre ursprüngliche Farbe wieder. Hierbei findet nach

Luck ein Zerfallen der Aethyltannaspidsäure in Weingeist und Tannaspidsäure und beim spätern Behandeln mit Weingeist eine Regeneration derselben statt. Aber in der weingeistigen Lösung konnte der neugebildete Weingeist nicht nachweisbar sein. Kr. — 3. Wird von *Vitriolöl* mit orangebrauner Farbe gelöst. — 4. Bildet mit *Salpetersäure* braunrothe Substanz. — 5. Wird durch *Chlor* in weingeistiger Lösung entfärbt. — 6. Wird durch wässriges *Ammoniak* oder *Kalilauge* von 1,2 spec. Gew. in ein dunkelgrünes Pulver verwandelt, bei grösserer Verdünnung mit derselben Farbe gelöst und beim Stehen oder Erwärmen in Tannaspidsäure verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Fällt in Weingeist gelöst *salzsauren Baryt*, *Kalk* und *Thonerde* auf Zusatz von Ammoniak violett, *Einfachchloreisen* und *essigsaures Eisenoxydg* rünschwarz, *essigsaures Kupferoxyd* braunviolett, *Einfachchlorzinn* violettroth, auf Zusatz von Ammoniak *salpetersaures Silberoxyd* dunkelbraun, *Zweifachchlorplatin* dunkelviolett.

Bleisalz. — a. *Einfach-saures.* — Man fällt die kalte weingeistige Säure mit Bleizucker. Schön dunkelgrüner Niederschlag, nach dem Trocknen schmutzig blaugrün.

	Berechnung nach Luck.		Luck.
56 C	186	51,97	51,99
31 H	31	4,79	4,73
21 O	168	25,99	26,03
PbO	112	17,25	17,25
$C^{56}H^{31}O^{21}$,PbO	497	100,00	100,00

b. *Mit mehr Bleioxyd.* — Bleiessig fällt aus der weingeistigen Säure grünen, bald sich schmutziggrün färbenden Niederschlag, der 31,08 Proc. PbO hält, also wohl 2($C^{26}H^{13}O^{10}$),C^4H^5O,2PbO ist (Rechnung 29,43 Proc PbO). Luck.

Die Säure löst sich in *Weingeist* mit dunkler Purpurfarbe. Diese Lösung trübt *Leimlösung* sehr schwach. — Sie löst sich nicht in *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

6. Pteritannsäure.

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 173.

Vergl. Tannaspidsäure. Die dort erhaltene Lösung der Pteritannsäure in Aether lässt beim Verdunsten schwarzbraunen Rückstand, den man mit destillirtem Steinöl digerirt, so lange sich dieses noch braun färbt. Man sammelt das ungelöst gebliebene Pulver, presst, zerreibt und kocht es mit Wasser aus, löst den rückständigen Harzkuchen in Aether und verdunstet.

Schwarzbraune, amorphe, glänzende Masse, zum rehfarbenen electrischen Pulver zerreiblich. Geschmacklos, riecht schwach. Reagirt schwach sauer.

	Berechnung nach Luck.		Luck.
24 C	144	64,57	64,41
15 H	15	6,72	6,90
8 O	64	28,71	28,69
$C^{24}H^{15}O^8$	223	100,00	100,00

Luck's Formel müsste nach den Grundsätzen des Handbuchs verdoppelt werden.

Zersetzungen. 1. Schmilzt auf Platinblech *erhitzt* bei gelinder Wärme, stösst balsamische Dämpfe aus, brennt mit leuchtender Flamme und lässt Kohle. — 2. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit gelbbrauner Farbe. — 3. Wird durch trocknes *Chlor* in Bichlorpteritannsäure verwandelt. — 4. Wird durch Kochen mit Weingeist und *Salzsäure* in Luck's Aethylpteritannsäure verwandelt, vergl. unten. — 5. Verschluckt in warmer alkalischer Lösung Sauerstoff und wird braunroth.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Fällt in Weingeist gelöst *salzsauren Kalk* und *Baryt* auf Zusatz von Ammoniak braun, fällt *Einfach-* und *Anderthalb-Chloreisen* grün.

Pteritannsaures Bleioxyd. — a. *Zweidrittel*. — Versetzt man weingeistige Pteritannsäure mit überschüssigem Bleizucker oder mit Bleiessig, so fällt einfach-saures pteritannsaures Bleioxyd nieder, nach dessen Entfernung wenig Ammoniak aus dem Filtrat hellrehfarbenes $^2/_3$saures Salz fällt.

			LUCK.
48 C	288	37,32	37,82
29 H	29	3,75	3,98
15 O	120	15,56	14,75
3 PbO	336	43,37	43,45
$2(C^{24}H^{14}O^7,PbO) + PbO,HO$	773	100,00	100,00

b. *Einfach*. — Darstellung vergl. a.

			LUCK.
24 C	144	44,22	44,07
14 H	14	4,30	4,31
7 O	56	17,22	17,52
PbO	112	34,26	34,10
$C^{24}H^{14}O^7,PbO$	326	100,00	100,00

c. *Halb*. — Man fällt weingeistige Pteritannsäure mit nicht genügender Bleizuckerlösung. Graubrauner Niederschlag.

			LUCK.
48 C	288	52,50	52,47
29 H	29	5,28	5,31
15 O	120	21,89	22,12
PbO	112	20,33	20,10
$2(C^{24}H^{14}O^7),PbO,HO$	549	100,00	100,00

Pteritannsäure löst sich in starkem, weniger in verdünntem *Weingeist*, leicht in *Aether*, nicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Sie fällt *Leimlösung* flockig.

7. Bichlorpteritannsäure.

LUCK. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 178.

Man leitet Chlorgas in Wasser, welches Pteritannsäure vertheilt enthält, wäscht aus, trocknet und reinigt durch Auflösen in Aether.

Hell-lehmfarbenes Pulver, ohne Geschmack, von schwachem Obstgeruch.

	Berechnung nach LUCK.		LUCK.
24 C	144	47,87	47,54
14 H	14	4,65	4,80
2 Cl	71	23,54	23,33
9 O	72	23,94	24,33
$C^{24}H^{13}Cl^2O^8,HO$	301	100,00	100,00

Löst sich nicht in *Wasser*. — Verhält sich gegen *Metallsalze* wie Trichlorpteritannsäure.

Bleisalz. — Durch Fällen von weingeistiger Säure mit Bleizucker werden Niederschläge erhalten, mit 5 bis 13 Proc. PbO. — *Einfach*. — Man fällt die weingeistige Säure mit Bleiessig.

			Luck.
24 C	144	35,70	35,85
13 H	13	3,22	3,23
2 Cl	71	17,58	
8 O	64	15,84	
PbO	112	27,66	27,63
$C^{24}H^{13}Cl^{2}O^{8}$,PbO	404	100,00	

Bichlorpteritannsäure löst sich in *Weingeist* und *Aether*, nicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen.*

8. Trichlorpteritannsäure.

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 177.

Man leitet trocknes Chlorgas über trockne Pteritannsäure, verdrängt die gebildete Salzsäure durch trockne Luft und reinigt durch Auflösen in Weingeist.

Orangefarbenes Pulver, von eigenthümlichem, schwachem Geruch und kaum bitterem Geschmack. Reagirt sauer.

Berechnung nach Luck.			Luck.
24 C	144	44,14	44.13
12 H	12	3,67	3,91
3 Cl	106,5	19,63	19,77
8 O	64	32,56	32,19
$C^{24}H^{12}Cl^{3}O^{8}$	326,5	100,00	100,00

Schmilzt beim *Erwärmen* auf Platinblech und stösst saure Dämpfe aus.

Löst sich nicht in *Wasser.* — Löst sich in wässrigen *Alkalien* mit brauner Farbe. — Fällt in Weingeist gelöst *Einfach-* und *Anderthalb-Chloreisen* grün, *Chlorkupfer* hellbraun, nicht *salzsauren Kalk*, *Baryt*, *salpetersaures Silberoxyd* und *Brechweinstein.*

Bleisalz. — Aus weingeistiger Trichlorpteritannsäure fällt Bleiessig einen Niederschlag, der 25,27 Proc. PbO hält, also $C^{24}H^{12}Cl^{3}O^{8}$,PbO ist (Rechnung 25,48 Pr. PbO).

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und in *Aether*, nicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen.* Sie fällt *Leimlösung* schwach.

9. Sogenannte Aethylpteritannsäure.

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 179.

Man kocht in absolutem Weingeist gelöste Pteritannsäure mit etwas Salzsäure und tropft entweder (a) die purpurrothe Lösung unter Umrühren in viel Wasser, oder (b) man versetzt sie mit wenig Wasser.

Nach a hellpurpurviolettes Pulver, nach b schwarzrothes Harz, zum dunkelrothen Pulver zerreiblich. Geschmacklos, reagirt kaum sauer.

Berechnung nach Luck. a.		b.		Luck. a.	b.
52 C	65,82	52 C	67,09	65,74	67,03
34 H	7,17	33 H	7,09	7,22	7,05
16 O	27,01	15 O	25,82	27,04	25,92
$C^{52}H^{34}O^{16}$	100,00	$C^{52}H^{33}O^{15}$	100,00	100,00	100,00

Luck zerlegt die Formel a in $2(C^{24}H^{14}O^{7}),C^{4}H^{5}O,HO$; b in $2(C^{24}H^{14}O^{7}),C^{4}H^{5}O$. Bis dahin, dass das Zerfallen der sog. Aethylpteritannsäure in Pteritannsäure und Weingeist nachgewiesen, ist dieser Körper wahrscheinlicher als eine dem Ledixanthin (VII, 942) und Rhodoxanthin entsprechende Verbindung zu betrachten. Kr.

Zersetzt sich in Weingeist gelöst unter Bildung von Pteritannsäure, weniger leicht bei Zusatz von Salzsäure. — Wird durch *Chlor* oder *Salpetersäure* zerstört. — Färbt sich beim Stehen der Lösung in wässrigem *Ammoniak* oder *Kali* braun.

Löst sich nicht in *Wasser*, in *Vitriolöl* mit brauner Farbe, durch Wasser fällbar. — Löst sich in wässrigen *Alkalien* mit grüner Farbe. Fällt in Weingeist gelöst, auf Zusatz von wenig Ammoniak *salzsauren Baryt* und *Kalk* grün, *salzsaure Thonerde* blauviolett, *Einfach-* und *Anderthalb-Chloreisen* schwarzgrün. Fällt *essigsaures Kupferoxyd* violett. Färbt *Einfachchlorzinn* violett und fällt es auf Zusatz von Ammoniak blaugrün.

Bleisalz. — Die weingeistige Säure fällt aus Bleizucker und Bleiessig schön grüne Niederschläge, die getrocknet violettgrau sind. Der mit ungenügendem Bleizucker erhaltene Niederschlag hält 10,5 Proc. PbO, der mit überschüssigem Bleizucker, oder mit ungenügendem Bleiessig erhaltene 21,55 Proc. und der mit überschüssigem Bleiessig erhaltene 33,59 Proc. PbO.

Aethylpteritannsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether* mit Purpurfarbe. Sie trübt *Leimlösung* nur schwach.

E. *Kaffeegerbsäure und Viridinsäure.*

Kaffeegerbsäure.



$C^{14}H^8O^7$?

Pfaff. *Schw.* 62, 31.

Bolle. *N. Br. Arch.* 25, 271.

Rochleder. *Ann. Pharm.* 59, 300. — *Ann. Pharm.* 63, 193; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 913. — *Wien. Acad. Ber.* 1, 224; *Ann. Pharm.* 66, 35; *Pharm. Centr.* 1848, 697. — *Wien. Acad. Ber.* 1, 228; *Ann. Pharm.* 66, 39; *Pharm. Centr.* 1848, 701. — *Wien. Acad. Ber.* 7, 815; *J. pr. Chem.* 56, 93; *Ann. Pharm.* 82, 194; *Pharm. Centr.* 1852, 364. — *Wien. Acad. Ber.* 24, 39; *J. pr. Chem.* 72, 392; *Chem. Centr.* 1858, 75.

Payen. *Compt. rend.* 22, 724; 23, 8 und 244; *N. Ann. Chim. Phys.* 26, 108; *J. pr. Chem.* 38, 471.

Rochleder u. Hlasiwetz. *Wien. Acad. Ber.* 5, 6; *J pr. Chem.* 51, 415; *Ann. Pharm.* 76, 338; *Chem. Gaz.* 1851, 121.

Caffeinsäure. Rochleder. Von Pfaff entdeckt. Als dieser das wässrige Decoct von Kaffeebohnen mit Bleizucker fällte, den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion zerlegte, zerfiel das zum Syrup verdunstete Filtrat in einen löslichen Theil, Kaffeegerbsäure, und in einen unlöslichen Theil, *aromatische Kaffeesäure* haltend. Letztere vermochten Bolle und Rochleder nicht wieder zu finden. — Zur Kaffeegerbsäure ist hier mit Rochleder Payen's aus dem *Sel naturel du café* oder chlorogensauren Caffeïn-Kali ausgeschiedene *Chlorogensäure* gerechnet, während Zwenger u. Siebert (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 77) das Salz für die von ihnen im Kaffee aufgefundene Chinasäure halten. Gegen letztere Ansicht spricht unter anderen Angaben Payen's auch diejenige, das sein *Sel naturel* Stickstoff halte.

Vorkommen. In den Bohnen und Blättern des Kaffeebaums (VIII, 55). In den Blättern von *Ilex paraguayensis* (VIII, 22) und in der Wurzel von *Chiococca racemosa* (VIII, 56).

Runge's *Grünsäure.* — Im Wurzelstock von *Scabiosa succisa*, sowie in vielen Aggregaten (VIII, 70) in Synanthareen (VIII, 65) und Umbelliferen (VIII, 45) findet sich eine Säure, die mit Ammoniak eine gelbe, an der Luft sich blaugrün färbende Verbindung bildet. Diese Grünsäure ist nach Runge für die genannten Pflanzenfamilien characteristisch; sie zeigt mit der Baldriangerbsäure (VII, 931), auch mit der Kaffeegerbsäure und der Rubichlorsäure (Vergl. beim Rubian) einiges Uebereinstimmende. — Man zieht den ge-

reinigten, gepulverten und getrockneten Wurzelstock von *Scabiosa succisa* mit Weingeist aus, fällt die Lösung mit Aether, sammelt und wäscht den weissen Niederschlag mit Aether und fällt seine wässrige Lösung mit Bleizucker. Wird der Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion zerlegt und das Filtrat verdunstet, so bleibt die Grünsäure als amorphe, gelbe, spröde und saure Masse. — Die wässrige Lösung dieser Grünsäure erleidet bei Abwesenheit von Ammoniak an der Luft keine Veränderung, aber färbt sich mit Ammoniak, schwächer mit Kali oder Natron unter Sauerstoffaufnahme an der Luft grün. Die entstehende grüne Verbindung entfärbt sich in Berührung mit Zinkamalgam und wird an der Luft wieder grün. Aus der grünen Lösung fällen Säuren rothbraunen Niederschlag, der sich in Alkalien und Ammoniak mit grüner Farbe löst. Die Salze der alkalischen Erden und Metalloxyde fällen die ungefärbte Grünsäure gelb, die grüne dunkelgrün. Bleizucker fällt erstere gelb, letztere schwarzgrün, das letztere Bleisalz hält mehr Sauerstoff als das gelbe. RUNGE (*Br. Arch.* 27, 312; *Berz. Jahresber.* 9, 213).

Darstellung der Kaffeegerbsäure. Man zieht bei 60° getrocknete und gepulverte Kaffeebohnen mit Aether aus, welcher Fett, Coffeïn und wenig Kaffeegerbsäure aufnimmt, kocht das rückständige Pulver mit Weingeist von 40 Proc. aus, vermischt das Filtrat mit dem doppelten Volum Wasser, scheidet die niedergefallenen Fettflocken, kocht auf, mischt Bleizuckerlösung hinzu und kocht noch einige Augenblicke, wodurch sich der Niederschlag mehr zusammenzieht und leichtes Filtriren gestattet. Man wäscht den Niederschlag mit weingeisthaltigem Wasser, zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet das blassgelbe Filtrat im Wasserbade. ROCHLEDER. — Versetzt man das Decoct der Kaffeebohnen in Antheilen mit Bleizucker, so hält der zuerst entstehende Niederschlag Citronensäure, der spätere nur Kaffeegerbsäure. Fällt man das wässrige Decoct vollständig mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag mit Hydrothion und verdunstet zum Syrup, so wird ein Gemenge von Kaffeegerbsäure mit deren Salzen und Citronensäure erhalten, welches mit Bleizucker einen citronen- und essigsäurehaltigen Niederschlag liefert. Ein solches unreines Bleisalz ist das *Ann. Pharm.* 63, 200 beschriebene. ROCHLEDER.

Vergl. auch die Darstellung der Viridinsäure (VII, 928) und unten die Darstellung der Bleisalze.

Zerlegt man PAYEN's chlorogensaures Coffeïn-Kali (VII, 927) mit der aequivalenten Menge Schwefelsäure und verdunstet die Lösung mit Marmorpulver gemischt zur Trockne, so entzieht Weingeist dem Rückstande saures chlorogensaures Caffeïn, dessen Säure durch Bleiessig ausgefällt werden kann. — Ebenso wird durch Fällen des weingeistigen chlorogensauren Caffeïn-Kalis mit Bleiessig, oder durch Zusammenreiben des Salzes mit Wasser und Bleioxyd chlorogensaures Bleioxyd erhalten, das im letztern Falle mit Hülfe des Kalis aufgelöst bleibt und durch Einleiten von Kohlensäure gefällt wird. — Aus dem gewaschenen Bleisalz wird durch Zerlegen mit Hydrothion wässrige Chlorogensäure erhalten, die bei raschem Verdunsten verworren krystallisirt. Diese Säure ist weiss, aus wässriger Lösung in mikroskopischen Säulen langsam krystallisirend, sie hält 56,0 Proc. C, 5,6 H und 38,4 O, der Formel $C^{14}H^{8}O^{7}$ entsprechend (Rechnung 56,7 C, 5,4 H) und reagirt stark sauer. Sie schmilzt beim Erhitzen, wird gelb, verkohlt und lässt eine braune Flüssigkeit übergehen. Ihr Bleisalz hält 60 Proc. Bleioxyd. Sie löst sich in wässrigem Weingeist leichter als in absolutem.

Eigenschaften der Kaffeegerbsäure. Spröde, zum gelbweissen Pulver zerreibliche Masse, die schwach sauer und etwas zusammenziehend schmeckt. ROCHLEDER.

	Bei 100°		Rochleder. Mittel.
14 C	84	56,75	56,53
8 H	8	5,41	5,54
7 O	56	37,84	37,93
$C^{14}H^8O^7$	148	100,00	100,00

Rochleder gab früher die Formel $C^{16}H^9O^8$, die nahezu dieselbe Zusammensetzung erfordert. — Laurent's Formel vergl. *Compt. rend.* 35, 161.

Zersetzungen 1. Lässt bei der *trocknen Destillation* unter Aufblähen der schmelzenden Masse anfangs Wasser, dann gelbliches dickflüssiges Destillat von Geruch nach Carbolsäure mit Oeltropfen gemengt übergehen, während viel Kohle bleibt. Das dickflüssige Destillat, für sich aufgefangen, erstarrt zur krystallischen Masse von Brenzkatechin. Entwickelt beim Erhitzen auf Platinblech unangenehmen Geruch nach Essigsäure, *brennt* mit glänzender Flamme und lässt Kohle. Beim Erhitzen im Glasrohr tritt Geruch nach gebranntem Kaffee auf. Rochleder. — 2. Die Lösung in *Vitriolöl* färbt sich beim Erwärmen blutroth und wird durch Wasser entfärbt und gefällt. Kocht man wässrige Kaffeegerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden, so wird sie theilweis zu Viridinsäure (VII, 928) oxydirt, grösstentheils unverändert erhalten. — 3. *Salpetersäure* bewirkt in der conc. wässrigen Lösung stürmische Gasentwicklung; verdünnte Salpetersäure bildet Blausäure und viel Oxalsäure, keine eigenthümliche Säure. Rochleder.

4. Beim Vermischen von Kaffeegerbsäure mit conc. wässrigem *2fach-chromsauren Kali* färbt sich die Lösung dunkler und scheidet Flocken aus, von denen Essigsäure noch mehr fällt. Diese Flocken halten nach dem Trocknen im Vacuum 33,34 Proc. C, 4,27 H, 41,61 O und 20,78 Cr^2O^3 (oder eine dieser Menge von Chromoxyd entsprechende Menge Chromsäure), der Formel $C^{42}H^{30}O^{39},2Cr^2O^3$ entsprechend. Rochleder u. v. Payr.

5. In Berührung mit wässrigem *Ammoniak* verschluckt Kaffeegerbsäure *Sauerstoff* und wird in Viridinsäure (VII, 928) verwandelt. Dabei wird keine Kohlensäure erzeugt. Rochleder. — 6. Mit *Kalilauge* vermischte Kaffeegerbsäure färbt sich an der *Luft* braun. Weingeist fällt das gebildete Kalisalz theils als Harz, theils als einen Syrup, der sich nach dem Abgiessen des wenig gefärbten Weingeists in Wasser löst. Aus dieser Lösung fällt Bleizucker nach dem Neutralisiren mit Essigsäure einen braunen Niederschlag, während ein grüner entsteht, wenn die Lösung vorher gekocht wurde. Rochleder. Versetzt man mässig concentrirte wässrige Kaffeegerbsäure mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und lässt 8 Tage bei Luftzutritt stehen, so färbt sich die nach dem Zusatz von Kali braune Flüssigkeit dunkler und wird undurchsichtig. Das jetzt nach dem Neutralisiren mit Essigsäure durch Bleizucker gefällte hellbraune Salz hält im Mittel 28,60 Proc. C, 2,08 H, 18,10 O und 51,22 PbO; der Formel $4(C^{12}H^5O^6,PbO) + 2C^{12}H^6O^5,3PbO$ entsprechend. Setzt man den Rest der alkalischen Flüssigkeit weitere 8 Tage der Luft aus, so ist der Bleiniederschlag dunkelbraun und hält im Mittel 21,33 Proc. C, 1,51 H, 16,82 O und 60,34 PbO. In letzterem Niederschlage sieht Liebich ein Gemenge eines basischen und eines neutralen Salzes einer Säure $C^{12}H^4O^7$, nach der Formel $5(C^{12}H^4O^7,2PbO) + C^{12}H^4O^7,PbO$. G. Liebich (*Ann. Pharm.* 71, 57). — 6. In wässriger Lösung und in Berührung mit *2fach-kohlensaurem Kalk* der *Luft* dargeboten bildet Kaffeegerbsäure Viridinsäure und ein in saurem Wasser unlösliches schwarzes Product, das mit Kalk eine dunkelviolette Verbindung bildet. Rochleder. — 7. Sie fällt aus mässig verdünntem *salpetersauren Silberoxyd* einen Niederschlag, der beim Stehen oder Erwärmen Metall ausscheidet Rochleder.

Löst sich leicht in *Wasser* und wird selbst aus der syrupsdicken Lösung durch Weingeist nicht gefällt. — Löst sich in *Vitriolöl.* Rochleder.

Kaffeegerbsäure löst sich in wässrigem *Ammoniak* mit gelber Farbe, in conc. *Kalilauge* mit rothgelber, die beim Erhitzen blassgelb wird. Ihre

Verbindungen mit Baryt und Kalk sind gelb und färben sich an der Luft rasch grün, wenn nicht die Säure vorwaltet. Rochleder. Vergl. oben.

Barytsalz. — Man neutralisirt conc. wässrige Kaffeegerbsäure mit der nöthigen Menge Barytwasser, setzt eine gleiche Menge Kaffeegerbsäure zu (da sich das neutrale Salz zersetzen würde), verdunstet im Wasserbade und fügt zuletzt Weingeist in kleinen Antheilen zu. Wenn die Flüssigkeit so weit eingedampft ist, dass ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte milchweiss wird oder Harzflocken ausscheidet, colirt man durch Leinen in ein erwärmtes Glas, wobei einige Flocken zurückbleiben. Das Filtrat gesteht beim Erkalten zur wasserhellen Gallerte, die man zwischen Leinen und Papier presst und bei 100° trocknet. — Schwach graugelbe, erdige Masse, die 46,29 Proc. C, 4,57 H, 30,69 O und 18,45 BaO hält. Rochleder.

Fügt man zu wässriger Kaffeegerbsäure überschüssiges Barytwasser, so entsteht bei geringem Ueberschuss blassgelber, bei grossem pomeranzengelber Niederschlag, der auf dem Filter grün und braun wird.

Bleisalze. — Die Bleisalze der Kaffeegerbsäure oxydiren sich nicht so leicht an der Luft, aber zeigen wechselnde Zusammensetzung, und lassen sich nicht über 100° erhitzen, ohne ihr Ansehen sehr zu verändern. Rochleder.

a. Wird das weingeistige Decoct der Kaffeebohnen nach Abscheidung des Fettes zum Sieden erhitzt und mit Bleizuckerlösung gefällt, so hält der gelbe Niederschlag nach dem Waschen mit Weingeist und Trocknen bei 100° 25,28 Proc. C, 2,29 H, 13,73 O und 58,70 PbO. Rochleder.

b. Fällt man kochenden wässrigen Bleizucker durch Eingiessen von Kaffeebohnendecoct in kleinen Antheilen, so entsteht ein blassgelber, schleimiger Niederschlag, der mit Weingeist gewaschen bei 100° 24,73 Proc. C, 2,41 H, 15,49 O und 57,37 PbO hält. Rochleder.

c. Aus conc. wässriger Kaffeegerbsäure fällt wässriger Bleizucker anfangs weissen, bei mehr Bleizucker gelben Niederschlag. Ersterer schmilzt bei 100° zum grünen Oel, das dann zum spröden Harz erstarrt und hält 7 At. Säure (nach Rochleder's älterer Formel $C^{16}H^{8}O^{7}$) auf 4 At. Bleioxyd. — Der gelbe Niederschlag hält 42,44 Proc. C und 4,16 H. — Durch Fällen von conc. wässriger Kaffeegerbsäure mit Bleizucker wurde ein Mal auch ein Salz mit 35,34 Proc. C und 40,25 PbO erhalten. — Ein anderes zufällig erhaltenes Bleisalz hielt bei 100° 29,88 Proc. C, 2,43 H, 16,15 O und 51,54 PbO. Rochleder.

d. Kocht man getrocknete Kaffeebohnen mit Weingeist von 40°, fällt das Filtrat noch heiss mit Bleizucker, zerlegt den mit Weingeist ausgewaschenen Niederschlag unter Weingeist mit Hydrothion und giesst das Filtrat nach Entfernung des Hydrothions in überschüssigen weingeistigen Bleizucker, so hält der Niederschlag bei 100° 25,00 Proc. C, 2,24 H, 16,89 O und 85,87 PbO, der Formel $C^{42}H^{24}O^{21}$,5PbO oder $3C^{14}H^{8}O^{7}$,5PbO entsprechend. Rochleder.

e. Fällt man den mit kaltem wässrigen Weingeist bereiteten Auszug der Kaffeebohnen mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, verdunstet das Filtrat zum Syrup, fällt diesen mit absolutem Weingeist, filtrirt, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in Wasser und befreit ihn durch Zusatz einiger Tropfen Bleizucker von Fett, so wird durch Eingiessen des Filtrats in überschüssigen kochenden wässrigen Bleizucker ein Niederschlag erhalten, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser bei 100° grünlich wird. Dieser hält im Mittel 28,32 Proc. C, 2,58 H, 19,01 O und 50,09 O, ist also $C^{42}H^{24}O^{21}$,4PbO oder $3C^{14}H^{8}O^{7}$,4PbO. Rochleder.

f. Aus dem weingeistigen Decoct der Caincawurzelrinde fällt weingeistiger Bleizucker einen Niederschlag, der Kaffeegerbsäure, etwas Caincin und Mineralsäuren hält und aus dem durch Zerlegen mit Hydrothion und wiederholtes gebrochenes Fällen mit Bleizucker kaffeegerbsaures Bleioxyd mit 40,83 Proc. C, 4,11 H, 29,40 O und 25,66 Proc. PbO erhalten wird. Rochleder u. Hlasiwetz (*Wien. Acad. Ber.* 5, 6).

g. Das Bleisalz der aus *Ilex paraguayensis* erhaltenen Kaffeegerbsäure hält 22,84 Proc. C, 2,20 H, 15,64 O und 59,32 PbO, der Formel $C^{14}H^{8}O^{7},2PbO$ entsprechend. Es wird aus dem zerriebenen Kraut durch Ausziehen mit Weingeist von 40°, Versetzen des Filtrats mit weingeistigem Bleizucker, Beseitigen des Niederschlages, so lange derselbe nicht rein gelb ist, und völliges Ausfällen des Filtrats erhalten. Letzteren Niederschlag wäscht man mit Weingeist, zerlegt ihn unter Weingeist mit Hydrothion, fällt das Filtrat nach Entfernung des Schwefelbleis und überschüssigen Hydrothions aufs Neue mit weingeistigem Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist und trocknet ihn bei 100°. Rochleder.

Wässrige Kaffeegerbsäure fällt *Eisenvitriol* nicht, auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein fast schwarzer Niederschlag, der sich in Essigsäure mit bouteillengrüner Farbe löst. Der Niederschlag hält wechselnde Mengen Eisenoxydul; Kohle und Wasserstoff in dem Verhältniss wie freie Kaffeegerbsäure. Rochleder. Wässrige Kaffeegerbsäure färbt *Eisenchlorid* dunkelgrün.

Kaffeegerbsaures *Kupferoxyd* wird aus saurer Lösung als graues Salz von wechselnder Zusammensetzung erhalten, das, so lange es noch feucht ist, bei 100° zum grünen Harz schmilzt und sich in Wasser, das etwas Ammoniak hält, mit grüner, bei mehr Ammoniak mit blauer Farbe löst. Basische Kupferoxydsalze sind grün. Rochleder.

Kaffeegerbsäure löst sich in *Weingeist*, auch in absolutem nach jedem Verhältniss. Bolle.

Chlorogensaures-Coffeïn-Kali. — Vergl. VII, 923. Behandelt man mit Aether erschöpftes Kaffeepulver mit Weingeist von 60 Proc., verdunstet die Lösungen zum Syrup und vermischt diesen mit seinem dreifachen Maass Weingeist von 85 Proc., so theilt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, deren obere dünnflüssige die Hauptmenge des chlorogensauren Coffeïn-Kalis enthält. Der Rest lässt sich durch Auflösen der untern zähen Schicht in wenig Wasser, Vermischen mit Weingeist und Abgiessen der weingeistigen Lösung gewinnen. Man verdunstet die vereinigten weingeistigen Lösungen zum Syrup, vermischt diesen mit wenig Weingeist, lässt krystallisiren und reinigt durch Waschen und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist.

Strahlige, zu Sphäroïden vereinigte Säulen. Das bei 100° getrocknete Salz wird beim Zerreiben auf dem noch warmen Papier electrisch und hängt sich in langen Flocken an ein darüber gehaltenes Messer. — Hält 50,74 Proc C, 5,38 H, 9,12 N und 7,50 KO, oder 63,5 Proc. Chlorogensäure, 29,0 Coffeïn und 7,5 Kali. — Verändert sich bei 150° nicht, aber schmilzt bei 185° zur gelben Masse, die sich zum 5fachen Volumen aufbläht und fest und zerreiblich bleibt. Diese bräunt sich bei 200° unter Zersetzung und gibt Dämpfe aus, die sich zu Krystallen von Coffeïn verdichten; sie schmilzt bei weiterem Erhitzen aufs Neue, entwickelt viel Ammoniak, bläht sich zum 20fachen des ursprünglichen Volums auf und lässt sehr leichte, farbenspielende Kohle. — Die wässrige Lösung färbt sich bei Luftzutritt gelb, dann grünbraun. Sie wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht verändert, aber nach Zusatz von wenig Ammoniak gelbbraun gefärbt. Die Mischung trübt sich nach einigem Stehen durch Ausscheidung von metallischem Silber. — Wird die wässrige Lösung in einer flachen Schale mit einigen Tropfen Ammoniak der Luft dargeboten, unter öfterem Ersatz von Wasser und Ammoniak, so färbt sie sich innerhalb 24 Stunden gelb, grün und blaugrün, dann braun. Verdunstet man nach 20 bis 30 Tagen zur Trockne, so zieht wasserfreier Weingeist aus dem dunkelbraunen Rückstand Coffeïn. — Vitriolöl färbt das Salz beim Erhitzen dunkelviolett, ähnlich wirkt Salzsäure, während Salpetersäure orangegelbe Färbung erzeugt. — Die Krystalle färben sich bei gelindem Erhitzen mit Kalistücken scharlach- oder orangeroth, bei stärkerem Erhitzen schmilzt die Masse, wird braun, entwickelt viel Ammoniak und zersetzt sich. — Ueber die Darstellung von Chlorogensäure aus dem chlorogensauren Coffeïn-Kali vergl. oben.

Chlorogensaures Coffeïn-Kali löst sich leicht in Wasser, die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten. Vergl. oben die Zers. der wässrigen Lösung. — Es fällt aus Bleizucker blass grüngelbe, aus Bleiessig reingelbe Flocken. — Es löst sich in absolutem Weingeist selbst beim Erhitzen kaum, in gewöhnlichem Weingeist um so reichlicher, je mehr Wasser er enthält, und krystallisirt beim Erkalten. PAYEN.

Viridinsäure.

ROCHLEDER. *Ann. Pharm* 63, 193. — *Wien. Acad. Ber.* 1, 227; *Ann. Pharm.* 66, 38.

Entsteht aus Kaffeegerbsäure durch Oxydation bei Gegenwart von wässrigem Ammoniak (VII, 925), ROCHLEDER, unter ähnlichen Einflüssen aus Chinovagerbsäure (VII, 908). HLASIWETZ.

Darstellung. 1. Vermischt man das weingeistige Decoct getrockneter und gepulverter Kaffeebohnen mit Wasser, um Fett abzuscheiden, fällt das zum Sieden erhitzte Filtrat mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, so wird wässrige Kaffeegerbsäure erhalten, die sich beim Uebersättigen mit Ammoniak dunkelgelb bis rothbraun, bei Luftzutritt grüngelb und nach 36 Stunden blaugrün färbt. Man versetzt behufs Darstellung von Viridinsäure die blaugrüne Flüssigkeit mit überschüssiger Essigsäure, fällt durch Zusatz von Weingeist gleichzeitig [aber nicht nothwendig, ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 1, 227)] gebildete schwarze, der Metagallsäure ähnliche Flocken, filtrirt und fällt das braune Filtrat mit Bleizucker. — 2. Fällt man den wässrigen Auszug bereits mit Weingeist erschöpfter Kaffeebohnen siedend heiss mit Bleizucker, zerlegt den gelben Niederschlag unter Weingeist mit Hydrothion und setzt das von Hydrothion befreite Filtrat mit Ammoniak übersättigt 24 Stunden der Luft aus, so entsteht beim Vermischen mit 2 Maass Weingeist von 40° ein grünblauer Niederschlag, der mit essigsäurehaltigem Weingeist gewaschen, in Essigsäure gelöst und mit Bleizucker gefällt viridinsaures Bleioxyd liefert.

Durch Zerlegen der Bleisalze mit wässrigem Hydrothion und Entfernen des Schwefelbleis wird *wässrige Viridinsäure* als braune Flüssigkeit erhalten, die beim Verdunsten amorphe braune Masse lässt. Diese löst sich leicht in *Wasser*, in *Vitriolöl* mit schön carminrother Farbe, durch Wasser in blauen Flocken fällbar.

Wässrige Viridinsäure färbt sich beim Vermischen mit Ammoniak, Kali oder Natron dunkelgrün. Sie wird durch *Barytwasser* in blaugrünen Flocken gefällt, die nach dem Waschen mit Weingeist bei 100° 43,15 Proc. Baryt halten, der Formel $C^{14}H^{8}O^{9},2BaO$ (Rechn. 43,46 Proc. BaO) entsprechend.

Viridinsaures Bleioxyd. — Darstellung vergl. oben. Grünblauer oder indigblauer Niederschlag.

a bei 100°.		ROCHLEDER.	*b* bei 100°.		ROCHLEDER.
14 C	32,61	31,77	14 C	31,51	31,37
6 H	2,33	2,33	7 H	2,63	2,81
7 O	21,75	21,15	8 O	24,01	23,95
PbO	43,31	44,75	PbO	41,85	41,87
$C^{14}H^{6}O^{7},PbO$	100,00	100,00	$C^{14}H^{7}O^{8},PbO$	100,00	100,00

a nach 1, *b* nach 2 dargestellt.

Viridinsaures Kupferoxydul. — Aus den gemischten Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und Chinovagerbsäure (VII, 908) fällt Weingeist schmutziggrüne Flocken, die sich in kochendem Wasser lösen und aus deren erkalteter Lösung Kali Kupferoxydulhydrat scheidet. Diese sind viridinsaures Kupferoxydul. HLASIWETZ (*Wien. Acad. Ber.* 6, 271).

	Bei 100°.		HLASIWETZ.
56 C	336	45,07	44,73
34 H	34	4,56	4,77
39 O	312	41,86	41,82
2 Cu	64	8,51	8,67
$4(C^{14}H^8O^9),Cu^2O+2Aq.$	746	100,00	100,00

HLASIWETZ untersuchte noch ein anderes Kupfersalz, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $2(C^{14}H^8O^9),Cu^2O,HO$ entsprach.

F. Einzelstehende Gerbsäuren.

(Alphabetisch).

1. Anacahuitagerbsäure.

L. MÜLLER, *Pharm. Viertelj.* 10, 519.

Findet sich in Anacahuiteholz, einer mexikanischen Drogue. — Wird als Bleisalz aus dem Absud des Holzes und der Rinde durch Bleizucker gefällt und durch Lösen in Essigsäure und Fällen des Filtrats mit Ammoniak gereinigt. Das Bleisalz hält nach dem Trocknen bei 110° im Mittel 18,72 Proc. C, 2,41 H, 15,70 O und 63,17 PbO, der Formel $C^{16}H^{12}O^{10},3PbO$ entsprechend. — Die aus dem Bleisalze durch Hydrothion geschiedene Gerbsäure schmeckt in wässriger Lösung herbe und schwach bitter, fällt Eisenchlorid grünschwarz und Leimlösung braun.

2. Aspertannsäure.

$C^{14}H^8O^8$?

R. SCHWARZ. *Wien. Acad. Ber.* 6, 446; *J. pr. Chem.* 55, 398; Ausz. *Ann. Pharm* 80, 334; *Pharm. Centr.* 1851, 929; *Chem. Gaz.* 1852, 61; *Lie. Kopp* 1851, 417.

Vorkommen. Im Kraut von *Asperula odorata.* SCHWARZ. — Findet sich nach VIELGUTH (welcher aber die wahre Aspertannsäure nicht mit seiner Säure verglich), im Kraut von *Galium Mollugo.* Vergl. unten.

Darstellung. 1. Man destillirt aus dem weingeistigen Decoct des Krauts den Weingeist ab, vermischt den Rückstand mit Wasser, fällt das Filtrat mit Bleizucker, löst den gewaschenen Niederschlag in verdünnter Essigsäure, vermischt die filtrirte Lösung mit absolutem Weingeist, bis graue Flocken niederfallen, beseitigt diese und fällt das Filtrat völlig mit absolutem Weingeist aus, wodurch Bleisalz *a* niederfällt. — Wird das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der mit Weingeist gewaschene Niederschlag mit Hydrothion und Weingeist zerlegt und die von Schwefelblei und Hydrothion befreite Lösung mit weingeistigem Bleizucker gefällt, so fällt Bleisalz *b* nieder. — 2. Man fällt den wässrigen Absud des Krautes mit Bleizucker, löst den gewaschenen Niederschlag in Essigsäure und fällt aus der Lösung durch etwas Bleiessig einen Theil, dann aus dem Filtrat durch mehr Bleiessig das Bleisalz *c*.

Zur Abscheidung der Säure aus einem der Bleisalze zerlegt man dasselbe unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet das Filtrat im Kohlensäurestrom.

Eigenschaften. Geruchlose, schwach braune Masse. Sehr hygroskopisch.

	Bei 100°.		R. SCHWARZ.
14 C	84	50,90	51,08
9 H	9	5,45	5,19
9 O	72	43,65	43,73
$C^{14}H^8O^8,HO$	165	100,00	100,00

So nach SCHWARZ. — Nach LAURENT vielleicht $C^{40}H^{26}O^{26} = 2C^{14}H^{10}O^{10}$ (Rubichlorsäure) + $C^{12}H^{12}O^{12}$ — 6HO (*Compt. rend.* 35, 161).

Zersetzungen. Die mit Kali neutralisirte und dadurch braunroth gefärbte Säure wird, der Luft dargeboten, unter Aufnahme von Sauerstoff dunkler, zuletzt undurchsichtig schwarzbraun. Dann mit Essigsäure und Bleizucker zersetzt, vom geringen rothbraunen Niederschlag abfiltrirt und mit Bleiessig gefällt, liefert sie ein rothgraues Bleisalz, nach dem Waschen mit Weingeist bei 100° 8,69 Proc. C, 0,83 H, 8,48 O und 82 PbO haltend, nach SCHWARZ = $C^{36}H^{20}O^{26}$ + 18PbO oder = 3($C^{12}H^5O^7$) + 5HO + 18PbO. — Die grüne Lösung von *kohlensaurem Kupferoxyd* in wässriger Aspertannsäure gibt mit Weingeist einen grünen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Weingeist bei 100° 33,98 Proc. Kupferoxydul hält und nach Abzug dieses 38,88 Proc. C, 5,43 H und 55,69 O, daher SCHWARZ in dem grünen Niederschlage oxydirte Aspertannsäure = $C^{14}H^7O^{10}$, 5HO (Rechn. 38,88 C, 5,55 H, 55,57 O) annimmt. — *Salpetersaures Silberoxyd* oxydirt Aspertannsäure unter Abscheidung von metallischem Silber. — Wird durch Kochen mit verdünnter *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* zerlegt. Kocht man, bis die neutralisirte Lösung salzsaures Eisenoxyd nicht mehr färbt, fällt dann durch Bleiessig alle Schwefelsäure und fügt zum Filtrat mehr Bleiessig, so entsteht ein lichtgelber Niederschlag, der mit Weingeist gewaschen und bei 100° getrocknet 23,06 Proc. C, 1,48 H, 10,52 O und 64,94 PbO hält, und dem SCHWARZ die Formel $C^{60}H^{21}O^{21}$, 9PbO oder 5$C^{12}H^4O^4$ + HO + 9PbO (Rechnung 23,11 C, 1,34 H, 10,91 O, 64,64 PbO) ertheilt.

Aspertannsäure löst sich sehr leicht in *Wasser*. — Sie fällt *Brechweinstein* nicht.

Aspertannsaures Bleioxyd. — Darstellung vergl. oben. Die Salze sind bei 100° zu trocknen, wobei sie nicht grün werden.

a.		SCHWARZ.	b.		SCHWARZ.	c.		SCHWARZ.
56 C	25,79	25,85	28 C	26,34	26,23	56 C	20,86	20,69
33 H	2,53	2,50	15 H	2,35	2,48	30 H	1,86	1,83
33 O	20,29	20,68	15 O	18,83	18,90	30 O	14,99	15,47
6 PbO	51,39	50,97	3 PbO	52,48	52,39	9 PbO	62,29	62,01
	100,00	100,00		100,00	100,00		100,06	100,00

SCHWARZ zerlegt diese Formeln in folgender Weise: a in 4($C^{14}H^8O^8$) + 6 PbO + Aq. — b. in 2($C^{14}H^7O^7$) + 3 PbO + Aq. — c in 4($C^{14}H^7O^7$) + 9 PbO + 2 Aq.

Aspertannsäure färbt wässriges *Eisenchlorid* dunkelgrün. — Sie löst sich in *Weingeist*, schwierig in *Aether* und fällt *Eiweiss* und *Leimlösung* nicht.

Aspertannsäure aus Galium Mollugo. Wird als Bleisalz aus dem wässrigen Absud des Krautes durch Ausfällen mit Bleizucker, Auflösen des Niederschlages in Essigsäure und Fällen des Filtrats mit Ammoniak erhalten. — Die aus dem Bleisalz durch Hydrothion geschiedene Säure ist schwach braungelb gefärbt, geruchlos und schmeckt säuerlich herbe. Sie färbt *Eisenchlorid* dunkelgrün und ist durch *Bleizucker* nur theilweis, vollständig durch Bleiessig fällbar. — Das bei 110° getrocknete Bleisalz hält im Mittel 21,71 Proc. C, 2,23 H, 17,93 O und 58,13 PbO, der Formel 4 PbO, 2($C^{14}H^8O^8$), HO (Rechnung 21,89 C, 2,21 H, 17,72 O, 58,18 PbO) entsprechend. VIELGUTH (*Pharm. Viertelj.* 5, 193).

3. Atherospermagerbsäure.

ZEYER. *Pharm Viertelj.* 10, 511.

In der Rinde von *Atherosperma moschatum*, einer südaustralischen Drogue. — Man fällt das durch mehrtägiges Absitzen geklärte Decoct der Rinde mit Bleizucker, löst den gewaschenen Niederschlag in Essigsäure und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Das so erhaltene Bleisalz hält nach dem

Trocknen bei 110° im Mittel 31,39 Proc. C, 3,67 H, 8,05 O und 56,89 PbO, der Formel $C^{20}H^{14}O^4,2PbO$ entsprechend. — Wird der im heissen wässrigen Auszug der Rinde durch Bleizucker entstehende schmutzig gelbe Niederschlag durch Hydrothion unter Wasser zerlegt, so reagirt das hellgelbe Filtrat schwach sauer, schmeckt schwach herbe, grünt Eisenchlorid und wird durch überschüssiges Kalkwasser in Flocken gefällt.

4. Baldriangerbsäure.

Czyrnianski. *Ann. Pharm.* 71, 21.

Erschöpft man frische Baldrianwurzeln mit heissem absoluten Weingeist, fällt die Tinctur mit weingeistigem Bleizucker und nach dem Abfiltriren des Niederschlages noch mit Ammoniak, so werden die Bleisalze zweier Säuren erhalten.

a. Der durch Bleizucker erhaltene Niederschlag mit kochendem Weingeist ausgewaschen und unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, liefert eine Gerbsäure, die sich an der Luft leicht zersetzt, mit Vitriolöl roth färbt, Silbersalze rasch reducirt und sich in ammoniakalischer Lösung mit Luft in Berührung braun färbt. Diese Säure färbt Eisenchlorid nicht grün, sie bildet mit Baryt ein weisses, an der Luft sich bräunendes Salz. Ihr durch Bleizucker gefälltes, gelblich-weisses Bleisalz, das sich an der Luft grün färbt, hält im Mittel 17,45 Proc. C, 1,86 H, 13,52 O und 67,17 PbO, dem Bleisalz einer Säure $C^{14}H^9O^8$ entsprechend.

b. Der durch ammoniakalischen Bleizucker erhaltene Niederschlag liefert durch Zerlegen mit Hydrothion eine Säure von schwach saurem Geschmack, die beim Verdunsten im Wasserstoffstrome zu krystallisiren scheint, Silbersalze wie die Säure *a* reducirt, aber kein unlösliches Barytsalz bildet. Ihr durch Bleiessig gefälltes Bleisalz hält im Mittel 15,16 Proc. C, 1,68 H, 14,30 O und 68,86 PbO, dem Bleisalz einer Säure $C^{12}H^8O^9$ entsprechend.

5. Callutannsäure.



$C^{14}H^7O^9$?

Rochleder. *Wien. Acad. Ber.* 9, 286; *J. pr. Chem.* 58, 189; *Ann. Pharm.* 84, 354; *Pharm. Centr.* 1852, 756; *Chem. Gaz.* 1852, 466.

Vorkommen. In der *Calluna vulgaris.*

Darstellung. Man destillirt aus dem weingeistigen Absud der zerschnittenen Pflanzen den Weingeist ab, vermischt den Rückstand mit Wasser, fällt das Filtrat mit Bleizucker, behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit sehr verdünnter Essigsäure und fällt die abfiltrirte Lösung bei Siedhitze mit Bleiessig, wo ein chromgelber Niederschlag von callutannsaurem Bleioxyd entsteht. Wird dieser unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und das Filtrat im Chlorcalciumbade im Kohlensäurestrom verdunstet, so bleibt Callutannsäure zurück, im Vacuum über Vitriolöl zu trocknen.

Bernsteingelbe, geruchlose Masse.

			Rochleder.
14 C	64	51,53	51,69
7 H	7	4,30	4,58
9 O	72	44,17	43,73
$C^{14}H^7O^9$	163	100,00	100,00

Callutannsäure reducirt *Silberoxyd.* — Sie färbt sich beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung mit *Mineralsäuren* rothgelb und scheidet gelbe Flocken von *Calluxanthin* aus, die nach dem Trocknen bei 100° 58,07 Proc. C, 3,77 H und

28,16 O halten ($C^{14}H^5O^7$ = 57,93 Proc. C, 3,45 H, 38,62 O), und nach ROCHLEDER durch Austritt von 2 At. Wasser aus der Callutannsäure entstanden sind. Diese verschlucken in alkalischer Lösung leicht Sauerstoff und werden dann durch Säuren in rothbraunen Flocken gefällt. Sie lösen sich in Weingeist.

Callutannsaures Zinnoxyd. — Warme wässrige Callutannsäure fällt aus salzsaurem Zinnoxyd schön eigelben, im Ueberschuss des Zinnsalzes löslichen Niederschlag.

		Bei 100°.		ROCHLEDER.
28 C		168	19,33	19,20
26 H		16	1,84	2,37
20 O		160	18,42	18,40
7 SnO^2		525	60,41	60,03
$2(C^{14}H^6O^8) + 7\,SnO^2 + 4\,HO$.		869	100,00	100,00

Callutannsaures Bleioxyd. — Darstellung VII, 931. Wird von wechselnder Zusammensetzung erhalten.

a.	Bei 100°.	ROCHLEDER.	b.	Bei 100°.	ROCHLEDER.
28 C	19,18	19,01	42 C	18,34	18,21
13 H	1,48	1,68	20 H	1,45	1,55
17 O	15,54	15,37	26 O	15,15	15,06
5 PbO	63,80	63,94	8 PbO	65,06	65,17
	100,00	100,00		100,00	100,00

ROCHLEDER zerlegt die Formel *a* in $2C^{14}H^6O^8$ + 5 PbO + Aq., *b* in $3\,C^{14}H^6O^8$ + 6 PbO + 2 Aq.

Callutannsäure färbt *Eisenoxydsalze* grün. — Wässrige Callutannsäure mit salzsaurem Zinnoxyd und wenig Salzsäure zum Sieden erhitzt, färbt mit Alaun gebeizte Wollenzeuge schwefelgelb bis orange.

6. Cissotannsäure.

WITTSTEIN. *Repert.* 106, 317; *Pharm. Centr.* 1847, 791. — *Pharm. Viertelj.* 2, 161.

Der Farbstoff der im Herbste gerötheten Blätter von *Vitis hederacea.*

Darstellung. Man digerirt im Herbst gesammelte Blätter mit Weingeist von 80 Proc. 24 Stunden, trennt die Tinctur durch Pressen von den Blättern, filtrirt, versetzt mit $^1/_5$ Wasser und destillirt den Weingeist ab. Der Rückstand zum Extract verdunstet, dann mit kaltem Wasser behandelt, gibt eine dunkelrothe Lösung, während kermesrothes Pulver, WITTSTEIN's veränderte Cissotannsäure, zurückbleibt. Man filtrirt von dieser ab, fällt das Filtrat mit Bleizuckerlösung, wo anfangs hellerdfarbener, dann grüner, endlich grüngelber Niederschlag entsteht, der mit Wasser (jedoch nicht vollständig, um Zersetzung vorzubeugen) ausgewaschen, olivengrünes cissotannsaures Bleioxyd a bildet. — Wird nach Fällung mit Bleizucker der Flüssigkeit Essigsäure hinzugefügt, bis der grasgrüne Niederschlag wieder hell und die überstehende Flüssigkeit röthlich geworden ist, so bleibt cissotannsaures Bleioxyd b ungelöst, während das Filtrat nach einigem Stehen Flocken absetzt und (nachdem diese entfernt sind) mit Bleizucker das olivengrüne Bleisalz c gibt.

	Bleisalz a.	Wittstein.		Bleisalz b.	Wittstein.
120 C	25,67	25,98	120 C	32,05	31,17
75 H	2,67	2,40	75 H	3,34	3,01
1 N	0,50	0,50	1 N	0,62	0,61
96 O	27,38	27,77	96 O	34,18	34,56
11 PbO	43,78	43,35	6 PbO	29,81	30,65
	100,00	100,00		100,00	100,00

Der Stickstoff ist als Ammoniak vorhanden. a = $11PbO + 6(C^{20}H^{12}O^{16}) + NH^3$. b = $6(PbO + C^{20}H^{22}O^{16}) + NH^3$; c hält 36,4 bis 37,5 Proc. Bleioxyd. So nach Wittstein.

Unlösliche oder veränderte Cissotannsäure. — Der bei Darstellung von Cissotannsäure erhaltene, in Wasser unlösliche Theil des weingeistigen Extracts.

Dichte, dunkelbraune, glänzende, leicht zerreibliche Masse. Schmeckt schwach bitter, herbe.

		Wittstein. Mittel bei 110°.
156 C	56,25	55,91
90 H	5,41	5,41
1 N	0,84	0,84
78 O	37,50	37,84
$C^{156}H^{90}NO^{78}$	100,00	100,00

= $3(C^{52}H^{28}O^{25},HO) + NH^3$. Hält den Stickstoff als Ammoniak und 0,31 Proc. Asche, die nicht in Abzug gebracht ist. Wittstein.

Verkohlt ruhig beim Erhitzen. — Löst sich in *Ammoniak* mit dunkelbraungelber Farbe, durch Salzsäure fällbar.

Verbindungen mit Bleioxyd. — a. Man fällt die verdünnte weingeistige Lösung mit Bleizucker. Olivengrün, nach dem Trocknen pechschwarz. — b. Man fällt die weingeistige Lösung mit ungenügendem Bleizucker, behandelt den Niederschlag mit wenig Essigsäure, wäscht und trocknet das Unlösliche. a hält 36,91, b 16,95 Proc. Bleioxyd. Wittstein.

Veränderte Cissotannsäure fällt in Weingeist gelöst *Eisenchlorid* dunkelgrün, *Brechweinstein* und *Leimlösung* flockig.

Sie löst sich leicht mit blutrother Farbe in *Weingeist* von 60 bis 80 Proc.

7. Cocagerbsäure.

Alb. Niemann. *Dissert. über eine Base in den Cocablättern.* Göttingen 1860.

Von Wackenroder (*N. Br. Arch.* 75, 26) und Gaedcke (*N. Br. Arch.* 82, 141) bemerkt.

Erschöpft man Cocablätter behufs Darstellung von Cocaïn mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, digerirt die Tinctur mit Kalkhydrat, filtrirt, neutralisirt mit Schwefelsäure und destillirt den Weingeist ab, so fällt kohlensaures Natron das Cocaïn, welches durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Aether entfernt werden kann, während die Cocagerbsäure in Lösung bleibt. Man verjagt den Rest des Aethers, neutralisirt mit verdünnter Salpetersäure, beseitigt die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, den überschüssigen Baryt mit kohlensaurem Ammoniak, neutralisirt und fällt mit Bleizucker. Der ausgewaschene Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, liefert nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wässrige Cocagerbsäure als gelbrothe saure Flüssigkeit von schwach herbem Geschmack, die beim Verdunsten braunrothe amorphe hygroskopische Masse lässt. So hält die Cocagerbsäure noch etwas Alkali. — In der vom cocagerb-

sauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit bleibt ein Theil der Säure gelöst, der durch Bleiessig gefällt, aber durch Hydrothion aus dem Bleisalze mit Salpetersäure verunreinigt erhalten wird.

Die Säure schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, bläht sich mit brenzlichem Geruch stark auf und lässt Kohle. — Sie reducirt *Chromsäure* zu Chromoxyd, aus *tartersaurem Kupferoxyd-Kali* Kupferoxydul, aus *Goldchlorid* Metall. — Sie färbt sich mit wässrigen *Alkalien* tiefroth, fällt aus *essigsaurem Baryt* in Essigsäure löslichen Niederschlag, aus *Brechweinstein* braune Flocken, aus salpetersaurem *Quecksilberoxyd* und *Oxydul* schmutzig gelbe Niederschläge, aber fällt *Chlorquecksilber* nicht. Sie färbt *Anderthalb-Chloreisen* braungrün, fällt *Eiweiss*, nicht aber *Leimlösung*.

8. Epheugerbsäure und Hederinsäure.

Posselt. *Ann. Pharm.* 69, 62; *Pharm. Centr.* 1849, 257; *Chem. Gaz.* 1849, 92.

In den Samen von *Hedera Helix*.

a. *Hederinsäure.* — Man befreit frische gepulverte Samen mit Aether von Fett, kocht den Rückstand wiederholt mit Weingeist aus und destillirt von den Tincturen 1/4 des Weingeists ab, wo sich aus dem Rückstande unreine Säure ausscheidet. Diese ist schwierig rein zu erhalten und wurde nur ein Mal beim Stehen einer ätherweingeistigen Lösung in reinem Zustande gewonnen.

Feine, weisse, weiche Nadeln und Blättchen, die bei 100 5,4 Proc. Wasser (2 At. ? = 6,25 Proc.) verlieren. Geruchlos, schmeckt stark kratzend. Reagirt schwach sauer.

Bei 100°.			Posselt. Mittel.
30 C	180	66,66	66,46
26 H	26	9,63	9,45
8 O	64	23,71	24,09
$C^{30}H^{26}O^8$	270	100,00	100,00

Da die Atomgewichtsbestimmung fehlt, ist keine Formel mit Sicherheit zu berechnen. Kr.

Schmilzt beim *Erhitzen* nicht, verbreitet eigenthümlich-brenzlichen Geruch und lässt Kohle. — Löst sich in *Vitriolöl* mit prächtiger Purpurfarbe.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Die Säure treibt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure aus und bildet mit Ammoniak, Kali, Baryt und Kalk amorphe, gallertartige *Salze*, die sich in Weingeist, aber kaum oder nicht in Wasser lösen.

Aus dem weingeistigen Ammoniaksalz scheidet *salpetersaures Silberoxyd* weissen Niederschlag, der sich in kochendem Weingeist löst und beim Erkalten krystallisch ausscheidet

Hederinsäure löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

b. *Epheugerbsäure.* — Wird aus dem mit Aether und Weingeist nacheinander (behufs Darstellung von Hederinsäure) erschöpften Samen durch Auskochen mit Wasser erhalten. Man versetzt den Absud mit Essigsäure und Bleizucker, beseitigt den Niederschlag und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Der schön gelbe Niederschlag wird wenig ausgewaschen (da er sich löst), unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, worauf die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung beim Verdunsten die Säure, aber unrein, zurücklässt.

Geruchlose, amorphe, saure Masse, deren wässrige Lösung sich beim Verdunsten färbt. Reducirt *salpetersaures Quecksilberoxyd* und *Silberoxyd*. Wird durch *Alkalien* schön gelb gefärbt, durch ammoniakalische *Kalksalze*, durch *Baryt-* und *Bleisalze* gelb gefällt. Färbt *Eisenoxydsalze* dunkelgrün und fällt *Kupfervitriol* grünlich. Wird durch *Leimlösung* nicht gefällt.

9. Euphrasiagerbsäure.

Enz. *Pharm. Viertelj.* 8, 175.

In der *Euphrasia officinalis.* — Man lässt die frische Pflanze mit Wasser übergossen einen Tag stehen, kocht, presst aus und fällt das Filtrat mit Bleizucker. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Essigsäure gelöst, und die vom schwefelsauren und phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung mit Ammoniak neutralisirt, wo zeisiggrünes euphrasiagerbsaures Bleioxyd niederfällt, das man auswäscht und trocknet.

Berechnung nach Enz.			Enz. Bei 110°. Mittel.
32 C	192	28,07	27,92
20 H	20	2,92	3,01
17 O	136	19,89	19,73
3 PbO	336	49,12	49,34
$C^{32}H^{20}O^{17},3PbO$	684	100,00	100,00

10. Gerbsäure der Früchte.

Buignet. *N. Ann. Chim. Phys.* 61, 280.

Nur in Verbindung mit Iod bekannt. — Findet sich in unreifen Aepfeln, Birnen u. a. Früchten und verschwindet bei der Reife in dem Maasse der Zuckergehalt zunimmt. — Versetzt man den Saft einer Frucht, welche diese Gerbsäure hält, mit Stärkekleister und tropft Iod ein, so bildet sich erst dann Iodstärke, wenn alle Gerbsäure in die Iodverbindung verwandelt ist.

Darstellung der Iodverbindung. Man versetzt den ausgepressten und filtrirten Saft von grünen Aepfeln mit Iodtinctur, so lange die Farbe des Iods noch verschwindet, wo sich nach einigen Augenblicken ein brauner Niederschlag bildet, den man mit reichlichen Mengen Wasser auswäscht.

Gelbes amorphes Pulver, das 43,0 Proc. C, 3,3 H, 16,17 I, gegen ½ Proc N und 3 Proc. Asche hält.

Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Bildung von Rechtstraubenzucker zerlegt. — Löst sich nicht in Wasser; nach ¼stündigem Kochen mit Wasser reducirt das Filtrat tartersaures Kupferoxydkali nicht. — Löst sich nicht in Weingeist.

11. Galitannsäure.



$C^{14}H^{8}O^{10}$?

R. Schwarz. *Wien. Acad. Ber.* 8, 26; *Ann. Pharm.* 83, 57; *J. pr. Chem.* 58, 126.

Vorkommen. Im Kraut von *Galium verum* und *Aparine.* Nur in Verbindung mit Wasser und Bleioxyd bekannt.

Man fällt den wässrigen Absud des Krautes mit Bleizucker, beseitigt den (Citronensäure, Gerbsäure und anorganische Säuren haltenden) Niederschlag, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag durch Hydrothion, fällt die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung von Hydrothion und noch vorhandener Citronsäure mit Bleizucker, dann das Filtrat wieder mit Bleiessig, wo schön gelber Niederschlag entsteht, aus dem durch Hydrothion unter Wasser wässrige Galitannsäure erhalten wird, von bitterlich herbem Geschmack, durch *Ammoniak* und *Alkalien* braun werdend. Oxydirt sich beim Trocknen ihres Bleisalzes bei 100°.

Galitannsaures Bleioxyd. — Galitannsäure fällt Bleizuckerlösung kaum, Bleiessig vollständig mit schön gelber Farbe. — Wird a nach VII, 935 oder b in abweichender Weise erhalten und im Vacuum getrocknet.

a.		Schwarz.	b.		Schwarz.
70 C	17,84	17,65	28 C	12,06	12,08
45 H	1,91	2,01	21 H	1,43	1,53
55 O	18,69	18,43	25 O	14,45	14,53
13 PbO	61,56	61,91	9 PbO	72,07	71,86
	100,00	100,00		100,00	100,00

Schwarz zerlegt die Formel a in 3($C^{14}H^{9}O^{11}$,3PbO) + 2($C^{14}H^{9}O^{11}$,2PbO), die Formel b in 2($C^{14}H^{8}O^{10}$,2PbO) + 5PbO,HO.

Galltannsäure färbt *salzsaures Eisenoxyd* schön grün und fällt *essigsaures Kupferoxyd* schmutzig braun.

12. Gerbsäuren aus Gelbschoten.

M. v. Orth. *Wien. Acad. Ber.* 13, 509; *J. pr. Chem.* 64, 10; *Pharm. Centr.* 1854, 897.

Vorkommen. In den chinesischen Gelbschoten oder Wongski, den Früchten von *Gardenia grandiflora*, die nach Jessen (*Wien. Acad. Ber.* 14, 249) von einer Rubiacee stammen.

Darstellung der ersten Gerbsäure. Man erschöpft die zerstossenen Früchte mit Weingeist von 40°, verdunstet die Auszüge im Kohlensäurestrom, scheidet das beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Oel mit Hülfe eines nassen Filters und fällt das rothgelbe Filtrat mit Bleizuckerlösung, wodurch Farbstoffe und die erste Gerbsäure gefällt werden. (Das Filtrat dient zur Darstellung des Chlorrubins, vergl. unten). Man zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, filtrirt die Lösung, welche die erste Gerbsäure und noch etwas Farbstoff hält, vom Schwefelblei ab, bei dem ein Theil der Farbstoffe bleibt, fällt sie aufs Neue mit Bleizucker und zerlegt wiederum mit Hydrothion, wodurch jetzt aller Farbstoff mit dem Schwefelblei abgeschieden und ein Filtrat erhalten wird, welches beim Verdunsten im Kohlensäurestrom und Trocknen des Rückstandes im Vacuum die erste Gerbsäure hinterlässt.

Das Schwefelblei gibt beim Auskochen mit Weingeist von 40° an diesen die Farbstoffe ab, die nach dem Abdestilliren des Weingeists im Kohlensäurestrom und weiterem Verdunsten des Rückstandes im Vacuum über Vitriolöl als dunkelrothgelber Syrup zurückbleiben. Aus diesem zieht Aether einen Theil aus, nach dem Verdunsten des Aethers und Behandeln des Rückstandes mit Wasser als in Wasser unlöslicher, rothgelber, *harzartiger Farbstoff* zurückbleibend. Der Rest mit Weingeist gekocht, der wenig gelben Farbstoff entfernt, dann bei 100° getrocknet, ist der gelbe *amorphe Farbstoff* v. Orths.

Darstellung der 2. Gerbsäure. Man kocht die mit Weingeist erschöpften Gelbschoten mit Wasser aus, engt die Auszüge ein, fällt durch Weingeist Gallerte, sammelt diese auf Leinwand und fällt das Filtrat mit Bleizucker. Der Niederschlag wird mit wenig Essigsäure übergossen, der unlösliche Theil abfiltrirt und die Lösung mit Hydrothion vom Blei befreit. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung lässt beim Verdunsten im Wasserbade die 2. Gerbsäure, bei 100° zu trocknen.

Eigenschaften. Die 1. Gerbsäure ist eine amorphe braungelbe Masse.

Erste Gerbsäure.		v. Orth.	Zweite Gerbsäure.		v. Orth.
46 C	47,26	47,47	46 C	52,98	52,67
36 H	6,16	6,22	29 H	5,56	5,81
34 O	46,58	46,31	27 O	41,46	41,52
$C^{46}H^{36}O^{34}$	100,00	100,00	$C^{46}H^{29}O^{27}$	100,00	100,00

Nach Abzug von Asche. — 1 hält nach v. Orth 8 At., 2 hält 1 At. Wasser, was er aus der Zusammensetzung des Bleisalzes folgert.

Bleisalz der 1. Gerbsäure. — Man fällt die erwärmte Säurelösung mit Bleiessig, wäscht und trocknet bei 100°.

			v. ORTH.
46 C	276	23,3	22,89
28 H	28	2,3	2,34
26 O	208	17,7	17,38
6 PbO	670	56,7	57,39
$C^{46}H^{28}O^{26},6PbO$	1182	100,0	100,00

Nach Abzug des Bleioxyds = $C^{46}H^{28}O^{26}$. v. ORTH. Aber er nimmt nicht darauf Rücksicht, dass der Aschengehalt in das Bleisalz übergehen kann. KR.

Die 1. Gerbsäure färbt *salzsaures Eisenoxyd* grün.

13. Helianthgerbsäure oder Helianthsäure.

LUDWIG u. KROMAYER. *N. Br. Arch.* 99, 1 und 285.

Die eisengrünende Gerbsäure der Samen der Sonnenblume (*Helianthus annuus*).

Man erschöpft die von der Schale befreiten, fein zerriebenen Früchte mit kochendem Weingeist von 90 Proc., destillirt den Weingeist im Wasserstoffstrome ab, filtrirt den Rückstand, fällt das Filtrat mit Bleizucker, sammelt, wäscht und zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Verdunsten im Wasserbade die Helianthgerbsäure als bräunlich gelbe, amorphe Masse, zum wenig gefärbten Pulver zerreiblich. Diese löst man nochmals in Wasser, fällt wieder mit Bleizucker, zerlegt mit Hydrothion und verdunstet das Filtrat, wo jetzt hellgrüngelbe amorphe Masse bleibt, die an der Luft nicht mehr feucht wird, zum gelblichweissen Pulver zerreiblich.

Hält nach dem Trocknen bei 100° 53,27 Proc. C, 5,97 H und 40,76 O, nach LUDWIG u. KROMAYER der Formel $C^{14}H^{9}O^{8}$ (Rechn. 53,50 C, 5,73 H und 40,77 O entsprechend. — Schmilzt beim *Erhitzen*, verbreitet Geruch nach gebranntem Kaffee und lässt saure brenzliche Producte entweichen. — Verkohlt auf Platinblech und *verbrennt* dann. — *Salpetersäure* färbt wässrige Helianthsäure schön roth und entwickelt beim Erwärmen salpetrige Dämpfe unter Entfärbung. — Kaltes *Vitriolöl* färbt die wässrige Säure roth, erhitztes schwärzt sie. — Wird durch Kochen mit mässig *verdünnter Salzsäure* im Wasserstoffstrome in gährungsfähigen Zucker und in einen sauren Farbstoff zerlegt. Letzterer ist durch kohlensaures Bleioxyd fällbar; mit Hydrothion aus der Bleiverbindung geschieden, gibt er eine farblose Lösung, die beim Verdunsten violetten, mit Alkalien prächtig roth werdenden Rückstand lässt. — Helianthsäure reducirt alkalische *Kupferoxydlösung* beim Erwärmen nicht. — Sie reducirt aus *ammoniakalischer Silberlösung* Metall.

Die Säure löst sich leicht in *Wasser*. Sie färbt sich auf Zusatz von *Alkalien* gelb und wird durch *Kalkwasser* gelb gefällt. Letzterer Niederschlag mit überschüssigem Kalkwasser der Luft ausgesetzt, wird braun. — Das aus der wässrigen Säure durch *Bleizucker* gefällte hellgelbe Bleisalz hält bei 100° 39,5 oder 44,24 Proc. Bleioxyd, letzteres auch 32,44 Proc. C, 3,28 H und 20,04 O, der Formel $20(C^{14}H^{8}O^{7},PbO) + PbO, HO$ entsprechend. — Die wässrige Säure färbt *Anderthalb-Chloreisen* prachtvoll dunkelgrün, auf Zusatz von Ammoniak violett. Sie fällt weder *Blutlaugensalz* noch *Leimlösung*.

Sie löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

14. Ipecacuanhasäure.



$C^{14}H^9O^7$?

E. Willigk. *Wien. Acad. Ber.* 5, 192; *J. pr. Chem.* 51, 404.

Die Gerbsäure der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha* (VIII, 56). — Pelletier (*Ann. Chim. Phys.* 4, 172; *J. Pharm.* 3, 145; *Schw.* 19, 440), Massonfour (*Bull. Pharm.* 1, 161) und Richard u. Barruel (*J. Pharm.* 6, 264) hielten die Säure für Gallussäure, Pfaff erkannte sie bereits als verschieden.

Darstellung. Man kocht die gepulverte Wurzel mit Weingeist von 0,84 spec. Gew. aus, fällt den filtrirten Absud mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. und löst ihn in verdünnter Essigsäure. Die essigsaure Lösung mit Bleiessig, dann noch mit etwas Ammoniak versetzt, gibt einen Niederschlag, den man mit Weingeist von 98 Proc. wäscht, unter Aether zertheilt und mit Hydrothion zerlegt. Man verdunstet die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom, vermischt den Rückstand mit Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen Fett ab, digerirt das Filtrat mit Thierkohle und verdunstet die von der Kohle befreite, röthlich-braune Flüssigkeit im Kohlensäurestrom.

Eigenschaften. Amorphe, röthlich-braune Masse von stark bitterem Geschmack. Sehr hygroskopisch.

	Bei 100°.		Willigk. Mittel.
14 C	84	56,37	56,24
9 H	9	6,04	6,23
7 O	56	37,59	37,53
$C^{14}H^9O^7$	149	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen*, bläht sich auf, entwickelt Geruch nach Ameisensäure und lässt schwierig verbrennende Kohle. — 2. Verschluckt in alkalischer Lösung *Sauerstoff* und färbt sich dunkel schwarzbraun. — 3. Reducirt Quecksilber- und Silbersalze. — 4. Löst sich in *Vitriolöl* mit braunrother Farbe und scheidet auf Wasserzusatz graue Flocken ab. — 5. *Salpetersäure* löst Ipecacuanhasäure mit dunkelrothgelber, beim Erhitzen mit gelber Farbe unter Entwicklung von Salpetergas.

Ipecacuanhasäure löst sich leicht in *Wasser*.

Ipecacuanhasaures Bleioxyd. — Verdünnte wässrige Ipecacuanhasäure fällt Bleizucker nicht, sie erzeugt mit Bleiessig bräunlich-weissen Niederschlag, der leicht unter dunklerer Färbung Sauerstoff verschluckt.

Das einfach-saure Bleisalz wird aus der mit Weingeist von 0,85 spec. Gewicht bereiteten Wurzeltinctur, nach Beseitigung der durch weingeistigen Bleizucker fällbaren Stoffe und Zusatz von viel Wasser mit Bleiessig niedergeschlagen und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bei 100° getrocknet. — Löst man bei Darstellung des Bleisalzes dasselbe wieder in Essigsäure und fällt das Filtrat mit absolutem Weingeist oder auch mit Bleiessig, so werden Niederschläge erhalten mit $^2/_3$, $^6/_7$ und $^6/_5$ At. Ipecacuanhasäure auf 1 At. Bleioxyd.

			a.	b.	c.	d.
14 C	84	32,24	32,07	30,17	26,79	35,06
9 H	9	3,45	3,43	3,29	2,83	3,84
7 O	56	21,50	21,85	19,71	16,82	22,26
PbO	112	42,81	42,65	46,83	53,56	38,84
$C^{14}H^9O^7$,PbO	261	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Noch andere Bleisalze hielten 41,1 und 45,9 Proc. PbO. Willigk gibt folgende Formeln: für b $6C^{14}H^8O^6,7PbO + 6$ Aq., für c $2C^{14}H^8O^6,3PbO +$ Aq., für d $6C^{14}H^8O^6,5PbO + 4$ Aq.

Ipecacuanhasäure färbt wässrige *Eisenoxydsalze* grün, auf Zusatz von wenig Ammoniak violett, von mehr Ammoniak tintenschwarz. — Sie fällt aus *Kupferoxydsalzen* nach Zusatz von Ammoniak grünbraunen Niederschlag. — Sie löst sich in *Weingeist*, weniger in *Aether*.

15. Katechugerbsäure.

Nees v. Esenbeck. *Repert.* 33, 169; 43, 340.
Berzelius. *Lehrbuch* 3. Aufl. 6, 250.
Delffs. *Jahrb. pr. Pharm.* 12, 164.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 45, 18.
Strecker. *Ann. Pharm.* 90, 375.
Neubauer. *Ann. Pharm.* 96, 337.

Von Nees v. Esenbeck und Berzelius als eigenthümlich unterschieden, aber nicht im reinen Zustande bekannt. — Findet sich im Katechu, einem durch Auskochen des Holzes von *Acacia Catechu* und *Uncaria Gambir* bereiteten Extract. Vergl. über Katechu auch Sacc's neueste Angaben (*Compt. rend.* 53, 1102) welche aber zu denen von Neubauer im Widerspruch stehen.

Die Katechugerbsäure ist ein Zersetzungsproduct des Katechin's (VI, 302), nicht aber der Stoff, aus dem sich dieses bildet. Versetzt man nach Berzelius' Vorschrift den kalt bereiteten, sehr concentrirten wässrigen Katechuauszug mit mässig verdünnter Schwefelsäure, so wird nur wenig gelblicher Niederschlag erhalten, der sich nicht durch Filtriren trennen lässt. Aus heiss bereitetem wässrigen Auszuge fällt Schwefelsäure auch Katechin, daher Berzelius ein Gemenge von Katechin und Katechugerbsäure untersuchte. Neubauer. — Erschöpft man (nach Berzelius und Delffs) fein gepulvertes Bombay-Katechu mit Aether, so theilt sich der ätherische Auszug nicht in 2 Schichten; durch Verdunsten im Vacuum oder im Wasserbade wird eine bräunliche, der Gallengerbsäure ähnliche Masse erhalten. Diese in wenig Wasser gelöst, zur Verjagung des Aethers im Wasserbade erwärmt, von den grünen Flocken abfiltrirt, scheidet Nadeln von Katechin ab, die (nicht wie Delffs glaubt, aus Katechugerbsäure erzeugt, sondern) bereits im Auszuge fertig gebildet sind. Neubauer.

Schüttelt man den ätherischen Katechu-Auszug mit Wasser, hebt ab und verdunstet ihn zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und lässt Katechin herauskrystallisiren, so hält die Mutterlauge möglichst reine Katechugerbsäure. Wird diese mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag nach einigem Auswaschen mit Schwefelsäure gepresst und mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht, so löst er sich anfangs, scheidet dann braune Flocken aus, bis endlich die Lösung nur noch schwach röthlich bleibt. Zu diesem Zeitpuncte kann kein Zucker in der Lösung nachgewiesen werden. Neubauer. Strecker glaubte in dieser Weise Zucker erhalten zu haben.

Kocht man wässriges Katechin, das Leimlösung durchaus nicht fällt, in einer offenen Schale 3 Stunden, so färbt sich die Lösung gelbbraun und trübt sich. Wird sie zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so fällt die Lösung Leim sehr stark, doch wird nicht alles Katechin in Katechugerbsäure verwandelt. Neubauer. Vergl. auch VI, 305.

Stenhouse's Katechugerbsäure ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, Weingeist und Aether, nur theilweis löslich in alkalischen Flüssigkeiten, Sie wird durch Schwefelsäure gefällt, durch kochende verdünnte Schwefelsäure dunkelbraun gefärbt und fällt Eisensalze olivenbraun. Sie gibt bei der trocknen Destillation weder Brenzkatechin noch Pyrogallsäure. — Delffs' (mit Katechin gemengte?) Katechugerbsäure zerfliesst mit Wasser zum Syrup,

sie zersetzt sich in Alkalien gelöst leicht, fällt aus 2fach-chromsaurem Kali braunen, in Aether unlöslichen Niederschlag, fällt Eisenoxydsalze schmutziggrün und wird durch Leimlösung vollständig ausgeschieden.

16. Kinogerbsäure.

Berzelius. *Lehrbuch* 3. Aufl. 6, 258.
Gerding. *N. Br. Arch.* 65, 283; Ausz. *Pharm. Centr.* 1851, 305; *Lieb. Kopp* 1851, 422.
Hennig. *N. Br. Arch.* 73, 129; Ausz. *Pharm. Centr.* 1853, 177. — *N. Br. Arch.* 77, 260; 85, 150.
Eissfeldt. *Ann. Pharm.* 92, 101; *Chem. Centr.* 1855, 110; Ausz, *Lieb. Kopp* 1854, 431.

Die Gerbsäure des afrikanischen Kino's (von *Pterocarpus erinaceus*, VIII, 12) ist nach Berzelius und Gerding als eigenthümlich zu betrachten. Hennig hält sie für einerlei mit Galläpfelgerbsäure, er untersuchte das *Kino malabricum* des Handels, welches nach ihm richtiger als africanisches Kino zu bezeichnen ist. Eissfeldt (welcher aus *Kino malabricum* durch Aether Krystalle von Brenzkatechin (V, 785) erhielt) vermochte weder nach Berzelius' noch nach Gerding's Vorschrift Kinogerbsäure zu erhalten, er hält Kinogerbsäure vielleicht für einerlei mit Katechugerbsäure. — Ueber Reactionen des Kino's vergl. Nesenbeck (*Repert.* 27, 211) und Hennig; über eine Gallerte aus Kino Redwood (*N. J. Pharm.* 1, 336). — Der Kinogerbsäure ähnlich verhält sich die Gerbsäure aus dem *Becuibablut*, dem Saft von *Myristica Becuhyba*, einem brasilianischen Baume. Vergl. Peckolt (*N. Br. Arch.* 107, 163).

1. Fällt man wässrigen Kinoauszug mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht den blassrothen Niederschlag, so lange das Ablaufende noch sauer schmeckt, löst ihn in kochendem Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat, das Schwefelsäure und Kinogerbsäure hält, mit Barytwasser, so lange eine Probe angesäuerte Chlorbariumlösung noch fällt, so lässt das Filtrat beim Verdunsten im Vacuum Kinogerbsäure als rothe gesprungene Masse, schwierig in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und von herbem Geschmack. Diese wird beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung bei Luftzutritt grösstentheils unlöslich und scheidet beim Stehen an der Luft einen hellrothen Niederschlag ab. Ihre wässrige Lösung ist fällbar durch Säuren, nicht durch kohlensaures Kali oder Brechweinstein. Sie löst sich in Weingeist, wenig oder nicht in Aether. Berzelius. Die durch Schwefelsäure gefällte Kinogerbsäure liefert bei der trocknen Destillation keine Pyrogallsäure (V, 800). Stenhouse (*Ann. Pharm.* 45, 68).

2. Die nach 1 dargestellte, aber von der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt befreite Kinogerbsäure zeigt nach dem Trocknen bei 100° bei verschiedenen Darstellungen wechselnde Zusammensetzung (44,77 Proc. C, 4,21 H und 42,80 C, 3,66 H), weil die Schwefelsäure zersetzend einwirkt. Aber fällt man den Kinoauszug mit heisser Hausenblaselösung, sammelt den fleischfarbenen Niederschlag, kocht ihn mit Weingeist von 95 Proc. und verdunstet die johannisbeerrothe Lösung im Vacuum oder in der Wärme, so wird reinere Kinogerbsäure erhalten, als rothe, durchsichtige, gesprungene Masse mit 48,32 Proc C, 4,28 H und 47,40 O nach dem Trocknen bei 100°. Diese Kinogerbsäure Gerding's zeigt folgendes Verhalten. Sie verkohlt beim Erhitzen, aber liefert bei der trocknen Destillation keine Brenzgallussäure. Ihre wässrige Lösung scheidet beim Stehen in offenen Gefässen, oder beim Einleiten von Sauerstoff bei 20 bis 30° unter Aufnahme von Sauerstoff und Verschwinden des herben Geschmacks Kinoroth (vergl. unten) als hellrothen Brei aus, dessen Menge sich beim Erwärmen vermehrt. Ihre wässrige Lösung wird durch Salzsäure getrübt, nach einiger Zeit blassroth gefällt, durch Chlorgas entfärbt, durch Salpetersäure getrübt, beim Erhitzen unter Bildung von Oxalsäure gelb gefärbt. Sie färbt sich auf Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge dunkler und scheidet nach einiger Zeit Niederschläge ab. Wird sie

mit *Magnesia alba* zum Sieden erhitzt, so fällt alle Kinogerbsäure als violettrother Niederschlag zu Boden, während die Lösung dunkelroth gefärbt bleibt. Sie erzeugt mit Bleizucker einen röthlichgrauen Niederschlag, der alle Gerbsäure einschliesst, und sich nicht in Wasser, Weingeist und Kalilauge, aber in Salpetersäure löst. Sie fällt Eisenvitriol nicht, bildet mit Eisenoxydsalzen eine schwarzgrüne Verbindung, färbt salpetersaures Silberoxyd schwach roth und reducirt es dann und fällt aus Kupfervitriol grauen, beim Stehen schwarz werdenden Niederschlag. Sie fällt Brechweinstein nicht und löst sich in Weingeist, nicht in Aether. GERDING.

3. Nach 2 dargestellte Kinogerbsäure ist ein Gemenge, das sich weder in kaltem noch heissem Wasser vollständig löst, es nimmt nur bei Gegenwart von Kalilauge Sauerstoff auf und scheidet dabei kein Sediment ab. — Entfernt man den im wässrigen Kinoauszug freiwillig entstehenden Absatz (der nach HENNIG Ueberpectinsäure hält), so bleiben ein rother Farbstoff (HENNIG's Kinosäure) und die Gerbsäure des Kinos gelöst, welche letztere nur im unreinen Zustande abweichendes Verhalten zeigt, im reinen mit Galläpfelgerbsäure übereinkommt. Wird dem filtrirten wässrigen Auszuge etwas frisch gefälltes Bleioxydhydrat zugesetzt, so hält der rothe Niederschlag die Kinosäure, in 100 Th. seiner organischen Substanz sind 43,65 C, 3,31 H und 53,04 O. Das Filtrat lässt beim Verdunsten einen gelben Rückstand, dessen wässrige Lösung Brechweinstein und Eisenchlorid, letzteres blauschwarz fällt, der bei der trocknen Destillation Pyrogallussäure liefert und sich in Aether löst. — Fällt man Kinoauszug mit Bleizucker, so entstehen Niederschläge, die stufenweise ärmer an Farbstoff und reicher an Bleioxyd werden, bis der letzte 32 Proc. PbO hält, dem Gehalt des galläpfelgerbsauren Bleioxyds entsprechend. Versetzt man conc. Kinotinctur mit Bleiessig tropfenweise und in Pausen von 12 bis 24 Stunden, bis von der Gallerte nur wenige Tropfen ablaufen, giesst kaltes Wasser auf und lässt es stehen, bis es sich zu färben beginnt, so hält die Lösung viel Gerbsäure (neben Blei und Kalk, die durch Oxalsäure ausgefällt werden können). Wird sie nach Zusatz von Bleioxydhydrat im Wasserstoffstrome zur Trockne verdunstet, so hält die organische Substanz des Rückstandes 53,16 Proc. C, 3,71 H und 43,13 O, der Galläpfelgerbsäure entsprechend. HENNIG.

17. Kinoroth.

GERDING. *N. Br. Arch.* 65, 290.

Wässrige Kinogerbsäure in offenen Gefässen mehrere Wochen mit Luft in Berührung, scheidet unter Sauerstoffaufnahme Kinoroth ab, das man durch Waschen mit Wasser von unzersetzter Kinogerbsäure befreit.

Amorphe, rothe Masse, die sich beim Austrocknen äusserlich bräunt, zum hellrothen Pulver zerreiblich. Schwach sauer in weingeistiger Lösung. Fast geschmacklos. — Hält nach dem Trocknen bei 50 bis 60° 37,55 Proc. C, 3,82 H und 58,63 O, von anderer Darstellung herrührend 34,96 Proc. C, 3,96 H und 61,08 O, in andern Fällen noch etwa 10 Proc. O mehr.

Bildet beim *Erhitzen* wenig Brenzsäure. — Verkohlt theilweis mit *Vitriolöl*. — Wird durch *Chlor* entfärbt, durch *Salpetersäure* zu Oxalsäure oxydirt. — Löst sich nach längerem Kochen mit concentrirter *Salzsäure* mit dunkelvioletter Farbe, beim Erkalten oder mehr noch beim Verdünnen mit Wasser fällt Kinobraun als schön dunkelbraunes Pulver nieder, während die Flüssigkeit roth gefärbt bleibt. Dieses *Kinobraun* hält nach dem Trocknen bei 100° 44,77 bis 46,17 Proc. C, 4,39 bis 4,52 H, reagirt neutral und löst sich in Weingeist, Essigsäure und Tartersäure mit rother Farbe. Es färbt mit Zinn- oder Eisenbeize vorbereitete Zeuge roth oder violett.

18 Leditannsäure.



$C^{14}H^6O^6$?

E. Willigk. *Wien. Acad. Ber.* 9, 302; *J. pr. Chem.* 58, 205; *Ann. Pharm.* 84, 363; *Pharm. Centr.* 1852, 790.
Rochleder u. Schwarz. *Wien. Acad. Ber.* 9, 307; *J. pr. Chem.* 58, 210; *Ann. Pharm.* 84, 366; *Pharm. Centr.* 1852, 812.

Vorkommen. In den Blättern von *Ledum palustre.* — Eine Gerbsäure aus Epacris und eine andere aus Rosskastanien liefert ein mit Ledixanthin identisches Spaltungsproduct, ohne selbst mit Leditannsäure übereinzukommen. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 44, 493; *Chem. Centr.* 1862, 8).

Darstellung. 1. Man fügt zu dem wässrigen Absud der Blätter tropfenweise Bleizucker, bis eine Probe des entstehenden Niederschlages sich in Essigsäure vollständig löslich zeigt, filtrirt und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der gewaschene Niederschlag wird durch Hydrothion zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. — 2. Man fällt den weingeistigen Absud von *Ledum palustre* nach dem Abdestilliren des Weingeists mit Wasser, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleizucker, löst den Niederschlag in verdünnter Essigsäure, filtrirt wieder und fällt bei Siedhitze mit Bleiessig. Wird der schön gelbe Niederschlag mit Hydrothion unter Wasser zerlegt und die vom Schwefelblei siedend heiss abfiltrirte Lösung im Kohlensäurestrom verdunstet, so bleibt Leditannsäure zurück. Rochleder u. Schwarz.

Eigenschaften. Röthliches, geruchloses Pulver.

			Willigk. Mittel, bei 100°.	Rochleder u. Schwarz. Im Vacuum.
28 C	168	55,44	55,14	50,89
15 H	15	4,95	5,11	5,46
15 O	120	39,61	39,75	43,65
$2C^{14}H^6O^6 + 3$ Aq.	303	100,00	100,00	100,00

Nach Abzug von 1,2 Proc., Willigk, von 2,08 Proc. Asche. Rochleder u. Schwarz.

Wässrige Leditannsäure scheidet beim Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* (oder wenn sie mit kaltem Vitriolöl versetzt wird), ein gelbes oder rothes Pulver, *Ledixanthin* aus, welches nach dem Trocknen bei 100° 60,9 Proc. C, 4,5 H und 34,6 O hält, also $C^{14}H^6O^6$ (Rechnung 60,87 Proc. C, 4,35 H, 34,78 O) und durch Austritt von Wasser aus der Leditannsäure entstanden ist. Dieses gibt bei der trocknen Destillation Oel und Krystalle von Brenzkatechin (V, 785), es löst sich leicht in Alkalien und gibt in Weingeist gelöst mit weingeistigem Bleizucker rothbraunen Niederschlag. Willigk.

Leditannsäure löst sich in *Wasser.* Die Lösung wird durch *Alkalien* dunkler, an der Luft braun. Willigk.

Leditannsaures Bleioxyd. — Man fällt wässriges Decoct der Blätter mit Bleizucker, beseitigt den Niederschlag, fällt das Filtrat mit Bleiessig und trocknet den gelben Niederschlag *a* bei 100°, *b* im Vacuum. Willigk.

a.		Willigk.	*b.*		Willigk.
140 C	32,22	32,26	98 C	28,66	29,54
60 H	2,30	2,49	51 H	2,49	2,68
60 O	18,42	18,25	51 O	19,89	19,84
11 PbO	47,06	47,00	9 PbO	48,96	48,94
$10C^{14}H^6O^6$,11PbO	100,00	100,00	$7C^{14}H^6O^6$,9PbO,HO	100,00	100,00

Wässrige Leditannsäure wird durch *salzsaures Eisenoxyd* dunkelgrün gefärbt. Willigk.

Leditannsaures Zinnoxyd. — Wässrige Leditannsäure gibt mit salzsaurem Zinnoxyd schön gelben Niederschlag. ROCHLEDER u. SCHWARZ.

	Im Vacuum.		ROCHLEDER u. SCHWARZ.
28 C	168	22,95	23,07
21 H	21	2,87	3,05
21 O	168	22,95	23,88
5 SnO^2	375	51,23	50,00
$2C^{14}H^9O^9, 5SnO^2 + 3$ Aq.	732	100,00	100,00

Leditannsäure löst sich leicht in *Weingeist*. WILLIGK.

19. Ratanhiagerbsäure.

WITTSTEIN. *Pharm. Viertelj.* 3, 353; 6, 521.

Findet sich in der gewöhnlichen und in der *Savanilla-Ratanhiawurzel*. — Als *Kramersäure* bezeichnete PESCHIER (*N. Tr.* 4, 2, 182; *J. Pharm.* 6, 34; 10, 348) eine krystallisirbare Säure der Ratanhiawurzel, der er die Eigenschaft den schwefelsauren Baryt zu zerlegen zuschrieb. Diese ist nach WITTSTEIN *Tyrosin* (VI, 713) mit anhängender Schwefelsäure gewesen, während HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 119, 202) das Vorkommen von *Phloramin* (VII, 840) in der Ratanhiawurzel für möglich hält.

Der ätherische Auszug der gepulverten Wurzelrinde von *Krameria triandra* (VIII, 42) lässt nach dem Abdestilliren des Aethers und Eintrocknen glänzenden tiefrothen Rückstand, der sich in Weingeist unter Ausscheidung von Wachs löst. Beim Verdunsten des weingeistigen Auszuges bleibt die Gerbsäure zurück. — Zieht man das trockne Rindenpulver der *Savanilla-Ratanhiawurzel* mit Aether aus, verdunstet den Aether, zieht den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. aus, der Wachs ungelöst lässt, verdünnt das Filtrat mit dem 10fachen Maass Wasser, fügt einige Tropfen Bleizuckerlösung hinzu, filtrirt und fällt völlig mit Bleizucker, so wird ratanhiagerbsaures Bleioxyd *b* erhalten.

Schmilzt beim *Erhitzen*, verkohlt und lässt sehr schwer verbrennliche Kohle, während wässrig-öliges Destillat, Brenzkatechin (V, 785) haltend, übergeht. Vergl. auch EISSFELDT (*Ann Pharm.* 92, 109), ULOTH (*Ann. Pharm.* 111, 217). — Löst sich unvollständig auch im warmen *Wasser* mit schmutzig rosarother Farbe, vollständig auf Zusatz einiger Tropfen *Ammoniak*, worauf *Salzsäure* schmutzig fleischrothe Flocken fällt. Erhitzt man Ratanhiagerbsäure (aus dem Bleisalz durch Hydrothion abgeschieden) mit Wasser, dem 5 Proc. *Vitriolöl* zugesetzt sind, längere Zeit im Wasserbade, so scheidet sich braunrothes, hartes Harz ab, WITTSTEINS *Ratanhiaroth* darstellend, während beim Verdunsten der übrigen Flüssigkeit geringer gelblicher Rückstand bleibt, von schwach-süssem Geschmack und weinsaures Kupferoxyd-Kali beim Erwärmen reducirend. — Die wässrige Lösung wird durch *Anderthalb-Chloreisen* dunkelgrün gefärbt, dann gefällt; durch *Leimlösung* blass fleischroth gefällt, sie wird durch *Brechweinstein* blasser, ohne Fällung.

Ratanhiagerbsaures Bleioxyd. — Man fügt zur weingeistigen Gerbsäure einige Tropfen Bleizucker und fällt das Filtrat mit überschüssigem Bleizucker. Der blassfleischrothe Niederschlag wird gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. — Dunkelrothes Pulver, das sich nach dem Trocknen bei 100° bei 120° nicht weiter verändert.

Berechnung nach WITTSTEIN.			WITTSTEIN. Mittel. Bei 100°. *a.*	*b.*
54 C	324	43,83	43,73	43,64
24 H	24	3,25	3,23	3,21
21 O	168	22,73	22,84	22,90
2 PbO	223,6	30,19	30,20	30,25
$C^{54}H^{24}O^{21}, 2PbO$	739,6	100,00	100,00	100,00

Ratanhiagerbsäure löst sich leicht in *Weingeist*. WITTSTEIN.

20. Ratanhiaroth.

Wittstein. *Pharm. Viertelj.* 3, 358.

Entsteht beim Erhitzen von Ratanhiagerbsäure (VII, 943) mit verdünnter Schwefelsäure neben einem zuckerartigen Körper und wird durch Fällen seiner weingeistigen Lösung mit Wasser gereinigt.

Braunrothe, leicht zerreibliche Masse ohne Geschmack.

			Wittstein. Mittel.
12 C	72	70,59	70,67
6 H	6	5,89	5,74
3 O	24	23,53	23,59
$C^{12}H^6O^3$	102	100,00	100,00

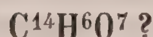
Löst sich nicht in *Wasser*, in *Weingeist* leicht mit rubinrother Farbe.

21. Rhamnogerbsäure.

Binswanger. *Repert.* 104, 58.

Wird bei Darstellung von Rhamno-Cathartin (vergl. unten) erhalten und durch Auswaschen, Trocknen, Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung gereinigt. — Grüngelbe, amorphe, leicht zerreibliche Masse. Schmeckt bitter und herbe. Neutral. — Schmilzt und zersetzt sich beim Erhitzen wie stickstofffreie Körper. — Löst sich kaum in kaltem Wasser, etwas in kochendem, in wässrigem Ammoniak zur goldgelben Flüssigkeit, die allmählich braun wird. Sie bildet mit Kalkwasser oder Kalilauge gelbe Lösungen, die sich nicht an der Luft verändern, aber deren erstere allmählich gelbe Flocken ausscheidet. Die wässrige Lösung fällt aus Bleizucker und Bleiessig orangegelbe Flocken, sie färbt Eisenoxydsalze olivengrün und fällt sie dann. Sie erzeugt in Brechweinstein nach längerer Zeit gelben Niederschlag und fällt Leimlösung nicht. — Die Säure löst sich leicht in Weingeist und Aether.

22. Rhodotannsäure.



$C^{14}H^6O^7$?

R. Schwarz. *Wien. Acad. Ber.* 9, 298; *J. pr. Chem.* 58, 202: *Ann. Pharm.* 84, 361; *Pharm. Centr.* 1852, 773; *Chem. Gaz.* 1853, 44.

Vorkommen. In den Blättern von *Rhododendron ferrugineum.*

Darstellung. Man destillirt aus dem weingeistigen Decoct der Blätter den Weingeist ab, vermischt den Rückstand mit Wasser, fällt das Filtrat mit Bleizucker, übergiesst den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure, filtrirt vom Ungelösten ab und fällt das zum Sieden erhitzte Filtrat mit Bleiessig. Wird das so erhaltene rhodotannsaure Bleioxyd unter Wasser mit Hydrothion zerlegt und die vom Schwefelblei bei Siedhitze abfiltrirte Lösung im Kohlensäurestrom verdunstet, so bleibt Rhodotannsäure, nach dem Zerreiben im Vacuum über Vitriolöl zu trocknen.

Eigenschaften. Bernsteingelbes, säuerlich-herbes Pulver.

Berechnung nach Schwarz.			R. Schwarz.
50 C	336	55,00	54,91
27 H	27	4,41	4,61
31 O	248	40,59	40,48
$4C^{11}H^6O^7 + 3$ Aq.	611	100,00	100,00

Nach Abzug von 1,5 Proc. Asche.

Scheidet beim Erwärmen mit wässrigen *Mineralsäuren* einen rothgelben Niederschlag von *Rhodoxanthin* ab, der nach dem Trocknen im Vacuum 52,40 Proc. C, 4,66 H und 42,94 O hält ($C^{28}H^{15}O^{17} = 2C^{14}H^{7}O^{8} + HO$ (Rechnung 52,66 C, 4,70 H) und sich bei 100° zersetzt.

Rhodotannsaures Zinnoxyd. — Wässrige Rhodotannsäure fällt salzsaures Zinnoxyd schön gelb.

	Bei 100°.		SCHWARZ.
140 C	840	22,61	22,39
87 H	97	2,34	2,96
97 O	776	20,89	20,42
27 SnO^2	2025	54,16	54,23
$10C^{14}H^{8}O^{9} + 27SnO + 7HO$	3728	100,00	100,00

Annähernd $= C^{14}H^{9}O^{10} + 3SnO^2$.

Rhodotannsaures Bleioxyd. — Darstellung VII, 944. Schön chromgelber Niederschlag, der sich bei 100° nicht verändert.

			SCHWARZ.
42 C	252	28,21	28,20
19 H	19	2,13	2,28
22 O	176	19,70	19,57
4 PbO	447	49,96	49,95
$3(C^{14}H^{6}O^{7}) + 4PbO + HO$	894	100,00	100,00

Rhodotannsäure färbt *Eisenoxydsalze* grün.

23. Rhusgerbsäure.

J. KHITTEL. *Pharm. Viertelj.* 7, 348.

In den Blättern von *Rhus Toxicodendron.* — Man schüttelt das ätherische Extract der gepulverten Blätter mit warmem Wasser, filtrirt, stellt 2 Tage bei Seite, entfernt den wieder entstandenen Bodensatz durch nochmaliges Filtriren und versetzt zum Ausfällen von Schwefelsäure und Phosphorsäure mit wenig Bleizucker. Das Filtrat wird völlig mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet. — Durch Zerlegen des noch feuchten Bleisalzes mit Hydrothion unter Wasser erhält man die wässrige Säure von schwach bitterem Geschmack und schwach saurer Reaction, die beim Verdunsten amorphen gelblichgrünen Firniss lässt. — Die wässrige Säure färbt und fällt *Anderthalb-Chloreisen* dunkelgrün, färbt *Brechweinstein* dunkelgelb ohne Fällung und trübt *Leimlösung* bei Concentration.

	Bleisalz.		KHITTEL.
18 C	108	24,00	24,16
14 H	14	3,12	3,12
13 O	104	23,12	23,24
2 PbO	224	49,76	49,48
$C^{18}H^{14}O^{13},2PbO$	450	100,00	100,00

24. Rubitannsäure.



$C^{14}H^{8}O^{9}$?

C. WILLIGK. *Wien. Acad. Ber.* 8, 18; *J. pr. Chem.* 58, 118; *Ann. Pharm.* 82, 339; *Pharm. Centr* 1852, 373; *Chem. Gaz.* 1852, 275.

Vorkommen. In den Blättern von *Rubia tinctorum.*

Darstellung. Man fällt den wässrigen Absud mit Bleizucker, digerirt den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure, filtrirt, fällt das Filtrat mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit Weingeist und zerlegt ihn unter Wein-

geist von 0,83 spec. Gewicht mit Hydrothion. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird nach Verjagung des Weingeists mit Wasser vermischt und mit Bleiessig gefällt. Man zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet das Filtrat im Wasserbade.

Sehr hygroskopisch. — Färbt sich mit Ammoniak rothbraun.

	Berechnung nach WILLIGK.		WILLIGK.
28 C	168	42,96	43,00
23 H	23	5,88	5,89
25 O	200	51,16	51,11
$2C^{14}H^{8}O^{9} + 7Aq.$	391	100,00	100,00

Hielt noch etwas Asche.

Rubitannsaures Bleioxyd. — Man fällt den aus frischem Kraut bereiteten Absud mit Bleizucker, digerirt den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure, fällt zur Darstellung des Bleisalzes *a* das essigsaure Filtrat mit Ammoniak, zerlegt den Niederschlag durch Hydrothion und fällt das Filtrat nach Verjagen des Hydrothions mit Bleiessig. — Zur Darstellung des Bleisalzes *b* fällt man das essigsaure Filtrat mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion und fällt das Filtrat nach Verjagung des Hydrothions mit Bleizucker. — Das Bleisalz *c* wird erhalten durch Hinzufügen von Bleizucker zu dem mit dem trocknen Kraute bereiteten Absud, bis eine Probe des Niederschlages sich völlig löslich in Essigsäure zeigt, Beseitigen des bis dahin entstandenen Niederschlages, Ausfällen des Filtrats mit Bleizucker, Zerlegen des zuletzt erhaltenen Niederschlages mit Hydrothion und Fällen der vom Niederschlage abfiltrirten, zur Verjagung von Hydrothion erhitzten Flüssigkeit mit Bleizucker.

a.	Bei 100°.	SCHWARZ.	*b.*	Im Vacuum.	SCHWARZ.
70 C	11,71	11,50	56 C	20,13	19,97
50 H	1,39	1,42	33 H	1,98	2,19
55 O	12,26	12,34	37 O	17,73	17,79
24 PbO	74,64	74,74	9 PbO	60,16	60,05
$C^{70}H^{50}O^{55},24PbO$	100,00	100,00	$C^{56}H^{33}O^{37},9PbO$	100,00	100,00

c.	Bei 100°.	SCHWARZ.
28 C	14,79	14,74
18 H	1,67	1,63
21 O	14,79	14,97
7 PbO	68,75	68,66
$C^{28}H^{19}O^{21},7PbO$	100,00	100,00

a vielleicht auch $C^{14}H^{8}O^{9},5PbO + 2Aq.$ — *b* $= 4(C^{14}H^{8}O^{9}) + 9PbO + Aq.$ *c* $= 2(C^{14}H^{8}O^{9}) + 7PbO + 3Aq.$ SCHWARZ.

Rubitannsäure färbt *salzsaures Eisenoxyd* schön grün.

25. Xanthotannsäure.

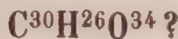
A. FERREIN. *Pharm. Viertelj.* 8, 1.

Wird aus den herbstlich gerötheten Blättern der Ulme erhalten. Man erschöpft die grobgepulverten getrockneten Blätter mit Weingeist, verdunstet, filtrirt ausgeschiedenes Wachs ab, fällt das Filtrat mit Wasser, filtrirt wieder und fällt mit Bleizucker. Man sammelt den Niederschlag (aus dem Filtrat fällt Ammoniak noch mehr von gleicher Zusammensetzung) und zerlegt ihn unter

Wasser mit Hydrothion, wo ein fades, bei grösserer Concentration zusammenziehend schmeckendes, saures Filtrat erhalten wird, das durch Hausenblase fällbar ist. — Das Bleisalz löst sich in Essigsäure.

			FERREIN.
	Bleisalz bei 100°.		Mittel.
28 C	168	30,39	29,60
18 H	18	3,26	3,21
4 O	32	5,79	7,06
3 PbO	336	60,56	61,13
$C^{18}H^{18}O^{4}$,3PbO	554	100,00	100,00

26. Xylochlorsäure.



$C^{30}H^{26}O^{34}$?

L. BLEY jun. *N. Br. Arch.* 94, 129.

Ein grüner Farbstoff, der sich bisweilen auf abgestorbenen Holzstücken bildet und dieselbe durch die ganze Masse grüngefärbt erscheinen lässt. Derartige Holzstücke verändern sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether, aber geben an alkalische Flüssigkeiten die grüne Farbe ab.

Aus Buchenholzstücken. Entzieht man dem grünen Holz durch 2maliges Behandeln mit wässrigem 5procentigen Ammoniak das Färbende, so fällt Salzsäure aus dem olivengrünen Filtrat dunkelgrüne Flocken, die nach dem Auswaschen mit Wasser zur dunkelgrünen, zerreiblichen Masse eintrocknen. Diese zersetzt sich beim Erhitzen mit Entwicklung saurer Dämpfe ohne zu schmelzen, löst sich weder in Wasser, Weingeist, noch Aether, wird durch verdünnte Salzsäure nicht merklich verändert und verkohlt mit Vitriolöl. Sie hält noch Asche, Stickstoff und Wasser.

Die ammoniakalische Lösung dieser (unreinen) Xylochlorsäure ist tief olivengrün, nach dem Verdunsten des überschüssigem Ammoniaks neutral und lässt bei freiwilligem Verdunsten in Wasser vollständig löslichen Rückstand. Sie fällt Eisenchlorid schmutzig grün, Kupfervitriol und salpetersaures Quecksilberoxydul olivengrün, salpetersaures Silberoxyd erst nach einigem Stehen unter theilweiser Reduction des Silbers. Wird sie mit Bleizucker gefällt, so erscheint die überstehende Lösung farblos, die von verschiedener Bereitung herrührenden schmutzig-grünen Flocken zeigen nach dem Trocknen bei 110°, wobei sie 10 Proc. an Gewicht verlieren, die Zusammensetzung *a* und *b*.

Berechn. nach BLEY.		BLEY.	Berechn. nach BLEY.		BLEY.
		a.			*b.*
30 C	25,67	25,91	90 C	25,49	25,38
26 H	3,71	3,85	30 H	1,42	1,48
34 O	38,79	38,57	54 O	20,40	19,63
2 PbO	31,83	31,67	10 PbO	52,69	53,51
$C^{30}H^{26}O^{34}$,2PbO	100,00	100,00	$3C^{30}H^{10}O^{18}$,10PbO	100,00	100,00

Ende der ersten Abtheilung
des siebenten Bandes.

Von

Leopold Gmelin's
Handbuch der Chemie

sind bis jetzt erschienen:

Unorganische Chemie I.—III. Band.

I. Band. Inhalt: Cohäsion. Adhäsion. Affinität. Unwägbare Stoffe und unorganische Verbindungen der nicht metallischen wägbaren Stoffe. Mit 4 Kupfertafeln. Fünfte Auflage mit aus dem Englischen des Dr. Watts übersetzten und eigenen Zusätzen bis auf die neueste Zeit ergänzt von Dr. K. List in Göttingen. fl. 7. 48 kr. od. Thlr. 4. 16 Ngr.

II. Band. Inhalt: Leichte Metalle und spröde, unedle schwere Metalle. Fünfte Auflage mit aus dem Englischen des Dr. Watts übersetzten und eigenen Zusätzen ergänzt von Dr. K. List in Göttingen. fl. 7. 48 kr. od. Thlr. 4. 16 Ngr.

III. Band. Inhalt: Ductile unedle schwere Metalle und edle Metalle. Fünfte Auflage. Mit aus dem Englischen des Dr. Watts übersetzten und eigenen Zusätzen bis auf die neueste Zeit ergänzt von Dr. K. List in Göttingen. fl. 7. 48 kr. od. Thlr. 4. 16 Ngr.

Organische Chemie I.—III. IV., I. Abthlg. u. V. Band (des Handbuchs IV.—VI. VII. I. Abthlg. u. VIII. Band.)

IV. Band. Inhalt: Organische Chemie im Allgemeinen. — Organische Verbindungen mit 2 und 4 Atomen Kohlenstoff. Vierte Auflage. fl. 7. 48 kr. oder Thlr. 4. 16 Ngr.

V. Band. Inhalt: Organische Verbindungen mit 2, 4, 6, 8, 10 u 12 Atomen Kohlenstoff. Vierte Auflage. fl. 7. 48 kr. oder Thlr. 4. 16 Ngr.

VI. Band. Inhalt: Organische Verbindungen mit 14, 16 und 18 Atomen Kohlenstoff. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Nach Gmelin's hinterlassenen Manuscripten bearbeitet von Dr. K. List in Hagen und Dr. K. Kraut in Hannover. fl. 7. 48 kr. od. Thlr. 4. 16 Ngr.

VII. Band. 1. Abthlg. Inhalt: Organische Verbindungen mit 20, 22 und 24 Atomen Kohlenstoff. Herausgegeben von Dr. K. Kraut in Hannover. fl. 9. 40 kr. oder Thlr. 5. 20 Ngr.

VIII. Band. Inhalt: Phyto- und Zoochemie. Bearbeitet und herausgegeben von Dr. C. G. Lehmann, Professor in Jena und Dr. Rochleder, Professor in Prag. fl. 7. 48 kr. oder Thlr. 4. 16 Ngr.

Register zum I.—V. Band oder des ganzen Werkes 37. Lfrg. Bearbeitet von Dr. K. List in Göttingen. fl. 1. 12 kr. oder 20 Ngr.

Des VII. Bandes II. Abtheilung ist unter der Presse und wird das Werk damit vollständig sein.

In der Universitätsbuchhandlung von Karl Winter sind ferner erschienen:

Gmelin, Leop., Lehrbuch der Chemie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen an Universitäten, in Militärschulen, polytechnischen Anstalten, Realschulen 2c., sowie zum Selbstunterrichte. I. Abtheilung. Unorganische Chemie mit drei Kupfertafeln. fl. 2. 36 kr. od. Thlr. 1. 15 Ngr.

List, Dr. K., Leitfaden für den ersten Unterricht in der Chemie, besonders auf Gewerbe- und Realschulen. I. Theil. Unorganische Chemie. II. Theil. Organische Chemie, Chemische Gewerbelehre. 2. Auflage. fl. 1. 20 kr. od. 22½ Ngr.

Carius, Dr. L., Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren, besonders auch deren Sulfo-Derivate. Mit 1 lith. Tafel. gr. 8. 1861. geh. 40 kr. oder 12 Ngr.

Aus Gmelin's Handbuch besonders abgedruckt:

Lehmann, Dr. C. G., Zoochemie. In Verbindung mit Bacc. med. Huppert bearbeitet und herausgegeben. gr. 8. geh. fl. 6. 40 kr. oder Thlr. 3. 26 Ngr.

Rochleder, Dr., Chemie und Physiologie der Pflanzen. gr. 8. geh. fl. 1. 40 kr. od. 28 Ngr.